Margareta Tomescu
Lucia Ciohodaru

II
41.522

02

APLICAȚII DE CALCUL CHIMIC PENTRU INGINERI

Editura tehnică

Dr. ing. **Margareta Tomescu**

Dr. ing. **Lucia Ciohodaru**

APLICAȚII DE CALCUL CHIMIC PENTRU INGINERI

Chimia ocupă un loc din ce în ce mai mare în activitatea industrială, de cercetare și proiectare, a specialiștilor din toate domeniile. Ținînd seama de această realitate, lucrarea „Aplicații de calcul chimic pentru ingineri" pune la dispoziția specialiștilor principalele noțiuni de calcul tehno-chimic.

V
7
2014

Lucrarea furnizează noțiuni de bază ale calculului stoechiometric, termodinamic și cinetic, calcule aplicate proceselor industriale (arderea combustibililor și propelanților, coroziunea chimică) și calcule de caracterizare a materialelor (polimeri, produse petroliere, ape industriale).

Cartea se adresează specialiștilor-ingineri, cercetători, tehnicieni, studenți — din unități de cercetare și proiectare, întreprinderi, facultăți, în special cu profil electric și mecanic. Prin conținutul său, ea poate fi folosită și de specialiștii chimiști sau metalurgiști. Capitolele generale sînt utile și candidaților la examenele de admitere ale facultăților cu profil chimic.

PREFAȚĂ

Poziția particulară pe care o ocupă chimia în raport cu celelalte științe ale naturii se datorește faptului că furnizează date fundamentale deosebit de valoroase pentru cunoașterea substanțelor și transformărilor lor, încadrînd rezultatele obținute între cele dobîndite de fizică, biologie, geologie în efortul de cunoaștere a lumii materiale. Pe de altă parte, prin modul variat și amplu în care rezultatele chimiei și produsele tehnologiilor chimice sînt puse la dispoziția oamenilor, chimia este implicată în forme diverse în cele mai diferite ramuri ale activității umane. Omniprezența chimiei în viața societății moderne, în întreaga industrie, în medicină, agronomie etc. este ilustrată printr-o amplă listă de materiale de mare diversitate.

Însușirea unor temeinice cunoștințe de chimie constituie, astfel, una din condițiile importante pentru desfășurarea în bune condiții a activității în orice ramură a tehnicii. În acest sens, lucrarea intitulată „Aplicații de calcul chimic pentru ingineri", *elaborată de cele două autoare, cadre didactice la catedra de Chimie fizică și Tehnologie electrochimică a Institutului Politehnic din București, este necesară specialiștilor — ingineri, subingineri, studenți, tehnicieni — care lucrează în institute de cercetare sau proiectare, în învățămîntul superior sau în întreprinderi, cu* profil mecanic, electric și chimic.

Lucrarea ilustrează și dezvoltă, în cadrul unor succinte prezentări teoretice și prin ample exerciții numerice și probleme, principalele laturi pe care se fundamentează în prezent procesul de însușire a cunoștințelor de chimie : chimie fizică (cinetică chimică, termodinamică chimică), unele procese fizico-chimice întîlnite în practica industrială (combustie, coroziune chimică), caracterizare a materialelor (polimeri, produse petroliere, ape industriale).

Materialul este bine sistematizat, succesiunea capitolelor urmînd o ordine logică, iar exemplele de calcul și problemele fiind prezentate în ordinea creșterii dificultății lor. Prezentarea teoretică a fiecărui

capitol cuprinde, strict, cunoștințele necesare rezolvării problemelor cu caracter aplicativ. Conținutul și valorile numerice ale exercițiilor și problemelor corespund unor cazuri reale, întîlnite în practică, astfel încît parcurgerea atentă a cărții oferă cunoștințe autentice, utile pentru a dezvolta un mod independent de gîndire cantitativă în domeniul chimiei.

Prof. dr. doc. VICTOR SAHINI
Membru corespondent al Academiei
R. S. România

CUPRINS

Prefață 3

Lista de notații 8

1. Introducere în calculele chimice 11

1.1. Mărimi de bază în teoria atomo-moleculară 11
1.2. Stabilirea formulelor chimice 19
1.3. Stabilirea compoziției chimice a substanțelor 21
1.4. Stabilirea coeficienților din ecuațiile chimice 22
1.5. Calcule stoechiometrice 26
1.6. Amestecuri 28
1.6.1. Compoziția amestecurilor 28
1.6.2. Modificarea concentrației soluțiilor 38
1.6.3. Reacții între soluții. Principiul echivalenței 41
1.6.4. Calcularea parametrilor fizici medii ai amestecului 42
1.7. Probleme 43

2. Cinetică chimică 56

2.1. Viteză de reacție. Ordin de reacție. Molecularitate 56
2.2. Variația vitezei de reacție cu temperatura. Coeficient de temperatură. Ecuația lui Arrhenius. Parametri de activare 62
2.3. Probleme 66

3. Termodinamică chimică 70

3.1. Funcții termodinamice 70
3.1.1. Energie internă. Entalpie. Capacitate calorică 70
3.1.2. Variația entropiei în sisteme izolate și în sisteme deschise. Entalpie liberă. Energie liberă 76
3.2. Termodinamica reacțiilor chimice 82
3.2.1. Termochimie 82
3.2.2. Sensul reacțiilor chimice 94
3.2.3. Calculul mărimilor termodinamice din date de echilibru . . . 100
3.2.4. Ecuații generale de calcul pentru unele funcții termodinamice 103
3.3. Probleme 105

4. Echilibrul chimic 115

4.1. Calculul constantei de echilibru pe baza compoziției de echilibru . . . 115
4.1.1. Forme de exprimare a constantei de echilibru 115
4.1.2. Calculul constantei de echilibru pentru reacții în fază gazoasă pe baza compoziției de echilibru 118
4.1.3. Calculul constantei de echilibru pentru reacții care decurg în soluție 125
4.1.4. Calculul constantei de echilibru pentru reacții în sistem eterogen 126
4.2. Calculul compoziției de echilibru pentru reacții individuale 127

4.3. Calculul gradului de disociere pentru reacţii în fază gazoasă 131
4.4. Calculul echilibrelor chimice din date termodinamice 134
4.4.1. Calculul constantei de echilibru pe baza entalpici libere standard 134
4.4.2. Dependenţa constantei de echilibru de temperatură 137
4.4.3. Calculul variaţiei constantei de echilibru în funcţie de temperatură pe baza valorilor ΔH_0° tabelate 155
4.4.4. Calculul temperaturii de disociere 158
4.5. Principiul deplasării echilibrului chimic 159
4.6. Calculul constantei de echilibru din date cinetice 161
4.7. Calculul echilibrelor chimice în procese complexe 163
4.8. Probleme 168

5. Gaze reale 179

5.1. Factor de compresibilitate. Constante critice. Ecuaţii de stare 179
5.2. Fugacitate 184
5.3. Probleme 185

6. Soluţii 188

6.1 Proprietăţile şi legile soluţiilor ideale de neelectroliţi 188
6.2. Echilibre în soluţii de electroliţi 193
6.3. Termochimia soluţiilor 200
6.4. Probleme 205

7. Electrochimie 211

7.1. Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi 211
7.2. Echilibru de electrod. Ecuaţia lui Nernst. Conversia energiei chimice în energie electrică. Termodinamica reacţiilor din pilele electrochimice 213
7.3. Procese de electrod de neechilibru. Conversia energiei electrice în energie chimică. Electroliză. Legile lui Faraday. Tensiune de descompunere. 223
7.4. Probleme 228

8. Coroziunea şi protecţia anticorosivă a metalelor şi aliajelor

8.1. Calcule tehno-chimice ale proceselor de coroziune. 233
8.1.1. Indici de apreciere a coroziunii 233
8.1.2. Termodinamica proceselor de coroziune 235
8.1.3. Criteriul Pilling-Bedworth 240
8.2. Calculele metodelor de protecţie anticorosivă a metalelor 241
8.2.1. Acoperiri prin depuneri galvanice 241
8.2.2. Eficienţa inhibitorilor de coroziune 243
8.2.3. Calculul protecţiei cu anozi de sacrificiu 244
8.3. Probleme 245

9. Materiale plastice şi elastomeri 248

9.1. Calculul vitezei globale de polimerizare radicalică 248
9.2. Calculul compoziţiei chimice a copolimerilor 249
9.3. Calculul maselor moleculare medii şi al gradului mediu de polimerizare 251
9.4. Probleme 256

10. Produse petroliere 260

10.1. Indici de caracterizare chimică 260
10.2. Relaţii empirice pentru calculul proprietăţilor termice 262
10.3. Proprietăţi optice şi electrice 264

10.4. Proprietăţi reologice 267
10.5. Proprietăţi care influenţează arderea combustibilului în motoarele termice 274
10.6. Probleme 279

11. Combustia 282

11.1. Căldura de ardere 282
11.2. Bilanţul de materiale al arderii 288
11.2.1. Arderea combustibilului cu aer ($\lambda \geqslant 1$) 288
11.2.2. Arderea incompletă cu aer 296
11.2.3. Arderea propelanţilor 298
11.3. Calculul compoziţiei de echilibru a produselor de ardere 303
11.3.1. Metoda etapei intermediare 303
11.3.2. Metoda directă de calcul 308
11.4. Calculul temperaturii de ardere. 310
11.5. Probleme 314

12. Apa industrială 320

12.1. Aciditate. Bazicitate. Conţinut de CO_2 liber. Duritate. Dedurizare. Demineralizare. 320
12.2. Probleme 325

Bibliografie 327

Anexe 329

Lista de notaţii

A — masă atomică ; masa unui atom gram ;
a — activitate termodinamică ;
C — capacitate calorică molară ;
c — concentraţie ; capacitate calorică masică (căldură specifică) ; viteza luminii în vid ;
d — densitate relativă ; duritatea apei ;
d — diferenţială totală (operator) ;
δ — cantitate foarte mică ;
E — energie ; echivalent chimic ; voltajul pilei galvanice ;
exp — exponenţiala (operator) ;
F — energie liberă ; numărul lui Faraday ;
f — fugacitate ;
G — entalpie liberă ;
g — fracţie de masă ; coeficient osmotic ;
H — entalpie ;
h — constanta lui Planck ;
I — intensitatea curentului electric ;
K — constanta de echilibru ;
k — constanta de viteză a reacţiei chimice ;
k — constanta lui Boltzmann ;
L — căldură latentă (cu indice dreapta jos : t, s, v, c, sb, adică topire, solidificare, vaporizare, condensare, sublimare) ;
M — masă molară ; masă moleculară ; molaritatea soluţiei ;
m — masă ;
N — normalitatea soluţiei ; numărul lui Avogadro ;
n — numărul de moli ;
P — putere ; presiune ;
P_c — putere calorică ;
p — presiune parţială ; cologaritm zecimal (operator) ;
Q — cantitate de căldură ; cantitate de electricitate ;
R — rezistenţă electrică ;
r — fracţie volumetrică ;
S — entropie ;
T — temperatura în scara absolută ;
t — timp ; temperatura în scara Celsius ;
U — energie internă ; tensiune electrică ;
V — volum ;
V_m — volum molar ;
v — viteză de reacţie ;
W — lucru mecanic ; energie electrică ;
x — fracţie molară ;
Z — număr de ordine (număr atomic) ;
z — valenţă ; factor de compresibilitate ;
α — grad de disociere ;
γ — coeficient de activitate termodinamică ; conductivitate electrolitică ; coeficient de fugacitate ;

ε — potențial de electrod ;
η — randament : supratensiune ; viscozitate dinamică ;
Λ — conductivitate molară ;
μ — potențial chimic ;
ν — coeficient stoechiometric ; viscozitate cinematică ;
Π — produs (operator) ;
π — presiune osmotică ;
ρ — densitate ; rezistivitate ;
Σ — sumă (operator).

Indicele superior dreapta $^\circ$ se referă la starea standard ($p = 1$ atm.)
Indicii inferiori dreapta :

1, 2 ...	se referă la diferite stări ale sistemului ;
i	se referă la componentul *i* din sistem ;
+, − sau *c*, *a*	se referă la polul +, respectiv polul −, sau la catod și anod în pile, respectiv anod și catod în celule de electroliză ;
p, *V*, *T*	reprezintă presiune, volum sau temperatură constantă ;
p, *x*, *c*, *n*, *d*, *a*, *b*	(la simbolul *K*, constanta de echilibru) reprezintă exprimarea lui *K* în termeni de presiune parțială, fracție molară, concentrație, număr de moli și, respectiv, se referă la disociere, aciditate, bazicitate ;
(*g*), (*l*), (*s*)	semnifică starea de gaz, lichid, solid ;
(*aq*)	se referă la soluție apoasă foarte diluată ;
c	pentru parametri critici ;
r	pentru parametri reduși ;
gr	grafit.

Simbolurile barate deasupra reprezintă valori numerice medii.

1. INTRODUCERE ÎN CALCULELE CHIMICE

1.1. Mărimi de bază în teoria atomo-moleculară

În mod convențional, substanțele chimice sînt denumite *elemente chimice*, dacă sînt formate din atomi cu același număr atomic și *combinații chimice*, dacă sînt alcătuite din atomi de tip diferit. Fiecare element chimic se reprezintă printr-un simbol (anexa 1) care constă din prescurtarea denumirii lui oficiale. Atomii diferitelor elemente chimice au proprietăți chimice diferite.

Atomii fiecărui element chimic se caracterizează prin două mărimi esențiale: număr atomic și masă atomică.

Numărul atomic, Z, care indică poziția elementului în sistemul periodic reprezintă numărul sarcinilor pozitive din nucleul atomului care este egal cu numărul total al sarcinilor negative ale electronilor.

Masa atomică, A, este mărimea care reprezintă masa unui atom dintr-un element, raportată la masa atomului de carbon ales ca referință. Unitatea atomică de masă (u) este 1/12 din masa izotopului ^{12}C.

Atomul gram este cantitatea măsurată în grame dintr-un element, egală numeric cu masa lui atomică. În mod uzual, în calculele tehnice se folosește kiloatomul gram (1 katg $= 10^3$atg).

Masa moleculară, M, a unei substanțe este mărimea care reprezintă masa unei molecule raportată la masa izotopului ^{12}C. Ea se exprimă în unități atomice de masă.

Masa moleculară a unei substanțe, care are formula chimică cunoscută se calculează prin însumarea maselor atomice ale tuturor elementelor componente:

$$M = \sum_i n_i A_i \qquad (1.1)$$

unde n_i reprezintă numărul de atomi din componenta i care are masa atomică A_i.

Molecula gram (*molul*) este cantitatea măsurată în grame dintr-o substanță, egală numeric cu masa ei moleculară. În calcule se folosesc și multiplii și submultiplii molului (1 kmol $= 10^3$ mol, 1 mmol $= 10^{-3}$ mol). Unitatea SI pentru masa molară este kg · kmol^{-1}.

Elementele chimice se combină întotdeauna în proporţii de masă constante, conform legii proporţiilor definite, cunoscută ca legea lui Proust. De exemplu, 12 g carbon se combină întotdeauna cu 16 g oxigen pentru a produce un mol oxid de carbon, deci combinarea are loc într-o proporţie constantă de 3 : 4.

Ca o consecinţă a acestei legi se defineşte noţiunea de echivalent chimic.

Echivalentul gram (*chimic*) al unui element este cantitatea în grame din acel element care se combină sau poate înlocui în combinaţiile sale un echivalent gram de hidrogen (1,008 g), un echivalent gram de oxigen (8 g) sau, în general, un echivalent gram din oricare alt element chimic. Noţiunea de echivalent chimic se extinde şi asupra substanţelor chimice. Echivalentul chimic al unui element se calculează cu relaţia :

$$E = A/z \qquad (1.2)$$

unde z reprezintă valenţa elementului.

Echivalentul chimic al unui acid se calculează cu relaţia :

$$E_{acid} = M_{acid}/n_{\mathrm{H}} \qquad (1.3)$$

în care M_{acid} este masa moleculară a acidului iar n_{H}, numărul atomilor de hidrogen ionizabili înlocuiţi în reacţie.

Echivalentul chimic al unei baze se calculează cu relaţia :

$$E_{bază} = M_{bază}/n_{\mathrm{OH}} \qquad (1.4)$$

în care n_{OH} reprezintă numărul de grupe hidroxil (OH) care sînt înlocuite în reacţie.

Echivalentul chimic al unei sări se calculează cu relaţia :

$$E_{sare} = M_{sare}/(n_{\mathrm{Me}} \cdot z_{\mathrm{Me}}) \qquad (1.5)$$

în care n_{Me} reprezintă numărul atomilor de metal iar z_{Me}, valenţa metalului. O relaţie similară se aplică pentru calculul echivalentului chimic al unui oxid metalic.

Echivalentul unei substanţe oxidante, respectiv reducătoare, se calculează cu relaţiile :

$$E_{oxidant} = M_{oxidant}/n_e \quad (1.6); \quad E_{reducător} = M_{reducător}/n_e \quad (1.7)$$

în care n_e reprezintă numărul de electroni transferaţi de la un atom sau ion participant în reacţia de oxido-reducere.

Conform legii echivalenţilor chimici, elementele chimice reacţionează între ele sau se înlocuiesc reciproc în cantităţi (m) proporţionale cu echivalenţii lor gram :

$$E_1/E_2 = m_1/m_2 \qquad (1.8)$$

Volumul molar reprezintă volumul ocupat de un mol de substanță. Volumul molar V_m al unui gaz se calculează cu relația :

$$V_m = M/\rho,\ \mathrm{m^3 \cdot kmol^{-1}} \qquad (1.9)$$

unde ρ reprezintă densitatea absolută a substanței gazoase care are masa molară M.

Volumele molare ale tuturor gazelor la temperatură și presiune constantă sînt egale și independente de natura lor chimică.

În condiții normale de temperatură și de presiune (273,16 K și 1 atm), volumul molar al oricărei substanțe gazoase exprimat în unități SI este $V_0 = 22{,}4136 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3 \cdot kmol^{-1}}$, iar în sistemul tolerat $V_0 = 22{,}4136\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$.

Numărul lui Avogadro, N, este constanta universală, egală cu $6{,}023 \cdot 10^{23}\ \mathrm{moli^{-1}}$ care exprimă :

— numărul de molecule conținute într-un mol din oricare substanță chimică ;

— numărul de atomi conținuți într-un atom gram din oricare element chimic ;

— numărul de ioni conținuți într-un ion gram din orice substanță chimică.

Masa specifică sau densitatea absolută, ρ, se definește ca masa unității de volum. Unitatea SI pentru densitatea absolută este $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

Densitatea relativă, d, este o mărime adimensională definită prin raportul dintre densitatea absolută a substanței de examinat și a unei substanțe de referință. Pentru substanțele solide sau lichide, ca substanță de referință se consideră uzual, apa distilată la temperatura de 4°C. În acest caz, densitatea relativă a substanței la temperatura t este :

$$d_4^t = \rho^t / \rho_{H_2O}^4 \qquad (1.10)$$

Pentru substanțele gazoase sau în stare de vapori, masa molară poate fi determinată prin măsurarea densității gazelor. În acest caz se aplică relația :

$$d = \rho_1/\rho_2 = M_1/M_2 \qquad (1.11)$$

Pe baza relației (1.11) se poate scrie :

$$M = 2\ d_{H_2} \qquad (1.12)\ ; \qquad M = 28{,}9\ d_{aer} \qquad (1.13)$$

unde d_{H_2} și d_{aer} reprezintă densitatea relativă față de hidrogen sau, respectiv, față de aer a substanței cu masa molară M.

Exemple de calcul

1. 1,6 g oxigen se combină cu 0,6 g carbon formînd dioxid de carbon. Să se calculeze masa atomică a oxigenului, în unități atomice de masă.

Rezolvare. $m_O/m_C = 1{,}6\ g/0{,}6\ g = 2{,}666$; $A_C = 12$ u.

Masa atomică a oxigenului este: $A_O = \frac{1}{2} \times 2{,}666 \times 12\ u =$ $= 16$ u.

2. Să se calculeze masa moleculară pentru substanțele care au următoarele formule chimice: $Fe_2(SO_4)_3$, $(C_2H_5)_3N$, C_2H_5-SH.

Rezolvare. $M_{Fe_2(SO_4)_3} = (2 \times 55{,}85) + 3(32{,}06 + 16 \times 4) =$ $= 399{,}88$ u; $M_{(C_2H_5)_3N} = 3(2 \times 12 + 5) + 14 = 101$ u; $M_{(C_2H_5-SH)} =$ $= (2 \times 12) + 6 + 32{,}06 = 62{,}06$ u.

3. Cîți atomi gram reprezintă: 1) 8,4 g N_2; 2) 2 moli F_2; 3) 75,4 g S; 4) 130,74 mg Zn?

Rezolvare. În scopul reducerii timpului de rezolvare și economisirii de spațiu se va utiliza un mod convențional de scriere similar cu aplicarea regulei de trei simple, odată sau de mai multe ori. Aflarea rezultatului (valoarea numerică și unitatea de măsură) se obține prin împărțirea produsului numerelor însoțite de unitățile de măsură de pe orizontală la produsul numerelor însoțite de unitățile de măsură, de sub linia orizontală.

$$1)\ \frac{8{,}4\ g\ N_2 \mid 1\ atg\ N}{\mid 14\ g\ N_2} = 0{,}6\ atg\ N.$$

$$2)\ \frac{2\ moli\ F_2 \mid 2\ atg\ F}{\mid 1\ mol\ F_2} = 4\ atg\ F.$$

$$3)\ \frac{75{,}4\ g\ S \mid 1\ atg\ S}{\mid 32{,}1\ g\ S} = 2{,}35\ atg\ S.$$

$$4)\ \frac{0{,}13074\ g\ Zn \mid 1\ atg\ Zn}{\mid 65{,}37\ g\ Zn} = 2 \cdot 10^{-3}\ atg\ Zn.$$

4. Cîți moli reprezintă: 1) 22,8 g C_8H_{18}; 2) 7 atg Cl; 3) 0,25 kmoli $B(C_2H_5)_3$; 4) 0,025 kg H_2SO_4?

Rezolvare.

$$1)\ \frac{22{,}8\ g\ C_8H_{18} \mid 1\ mol\ C_8H_{18}}{\mid 114\ g\ C_8H_{18}} = 0{,}2\ moli\ C_8H_{18}.$$

$$2)\ \frac{7\ atg\ Cl \mid 0{,}5\ moli\ Cl_2}{\mid 1\ atg\ Cl} = 3{,}5\ moli\ Cl_2.$$

3) 0,25 kmoli $B(C_2H_5)_3$ = 0,25 × 10^3 moli $B(C_2H_5)_3$ = = 2,5 · 10^2 moli $B(C_2H_5)_3$.

4) $\frac{25\ g\ H_2SO_4 \mid 1\ mol\ H_2SO_4}{\mid 98\ g\ H_2SO_4} = 0{,}255$ moli H_2SO_4.

5. Cîți kmoli reprezintă: 1) 1247,7 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$; 2) 470 g NH_4ClO_4; 3) 80 kg NaOH; 4) 102,18 mg H_2S?

Rezolvare. $M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$ = 249,60 u; $M_{NH_4ClO_4}$ = 117,45 u; M_{NAOH} = 40 u; M_{H_2S} = 34,06 u.

1) $\frac{1247{,}7\ g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O \mid 1\ kmol\ CuSO_4 \cdot 5H_2O}{\mid 249{,}6 \cdot 10^3\ g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O} =$

= 5 · 10^{-3} kmoli $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

2) $\frac{470\ g\ NH_4ClO_4 \mid 1\ kmol\ NH_4ClO_4}{\mid 117{,}45 \times 10^3\ g\ NH_4ClO_4} =$

= 4 · 10^{-3} kmoli NH_4ClO_4.

3) $\frac{80\ kg\ NaOH \mid 1\ kmol\ NaOH}{\mid 40\ kg\ NaOH} = 2$ kmoli NaOH.

4) $\frac{1{,}0218 \cdot 10^{-4}\ kg\ H_2S \mid 1\ kmol\ H_2S}{\mid 34{,}06\ kg\ H_2S} = 3 \cdot 10^{-6}$ kmoli H_2S.

6. Cîte grame reprezintă: 1) 0,1 atg O, 2) 5 moli O_2; 3) 0,01 kmoli O_3; 4) 50 mmoli O_2?

Rezolvare. 1) 0,1 × 16 = 1,6 g O_2; 2) 5 × 2 × 16 = 160 g O_2; 0,01 × 10^3 × 3 × 16 = 480 g O_3; 4). 50 mmoli O_2 = 0,05 moli O_2 = 0,05 × 32 = 1,6 g O_2.

7. La combustia a 24,31 g magneziu se formează 40,31 g oxid. Să se calculeze echivalentul gram al magneziului.

Rezolvare. m_{O_2} = 40,31 − 24,31 = 16 g.

$E_{Mg}/E_{O_2} = m_{Mg}/m_{O_2}$; $E_{Mg} = (24{,}31 \times 8)/16 = 12{,}15$ g.

8. Să se calculeze echivalentul chimic al azotului în toate combinațiile sale cu oxigenul (oxizi).

Rezolvare. $E_{(N_2O)} = 14/1 = 14$; $E_{(NO)} = 14/2 = 7$; $E_{(N_2O_3)} = 14/3 = 4{,}66$; $E_{(NO_2)} = 14/4 = 3{,}5$; $E_{(N_2O_5)} = 14/5 = 2{,}8$.

9. Să se calculeze echivalentul chimic al acidului fosforic H_3PO_4 în reacția cu hidroxidul de sodiu, știind că s-au înlocuit doi atomi de hidrogen.

Rezolvare. $H_3PO_4 + 2\ NaOH = Na_2HPO_4 + 2\ H_2O$;

$$M_{H_3PO_4} = 97{,}97\ u;\ E_{H_3PO_4} = 97{,}97/2 = 48{,}99.$$

10. Să se calculeze echivalentul chimic al acidului oxalic HOOC—COOH, în reacția de formare a sării de calciu.

Rezolvare. $E_{HOOC-COOH} = 90/2 = 45.$

11. Să se calculeze echivalentul chimic al hidroxidului de calciu în reacția de neutralizare cu acid clorhidric.

Rezolvare. $Ca(OH)_2 + 2\ HCl = CaCl_2 + 2\ H_2O$; $E_{Ca(OH)_2} = 74/2 = 37.$

12. Să se calculeze echivalentul chimic al sulfatului de aluminiu în reacția cu hidroxidul de sodiu.

Rezolvare. $Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$;

$$M_{Al_2(SO_4)_3} = 342\ u;\ E_{Al_2(SO_4)_3} = 342/(2 \times 3) = 57.$$

13. Să se calculeze echivalentul chimic al permanganatului de potasiu $KMnO_4$ în reacția de oxido-reducere: $2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O + 2KCl$.

Rezolvare. $Mn^{7+} + 5e \rightarrow Mn^{2+}$; $M_{KMnO_4} = 158{,}04\ u$;

$$E_{KMnO_4} = 158{,}04/5 = 31{,}61.$$

14. Ce volum, în litri, ocupă în condiții normale: 1) 7,1 g Cl_2; 2) 0,1 kmoli propan, C_3H_8?

Rezolvare.

$$1)\ \frac{7{,}1\ g\ Cl_2 \mid 1\ mol\ Cl_2 \mid 22{,}41\ l\ Cl_2}{\mid 71\ g\ Cl_2 \mid 1\ mol\ Cl_2} = 2{,}241\ l\ Cl_2.$$

$$2)\ \frac{100\ moli\ C_3H_8 \mid 22{,}41\ l\ C_3H_8}{\mid 1\ mol\ C_3H_8} = 2241\ l\ C_3H_8.$$

15. Cîte grame cîntăresc următoarele volume de gaze măsurate în condiții normale: 1) 11,2 l etan C_2H_6; 2) 44,82 m^3 Cl_2; 3) 150 cm^3 H_2?

Rezolvare.

$$1)\ \frac{11{,}2\ l\ C_2H_6(c \cdot n) \mid 1\ mol\ C_2H_6 \mid 30\ g\ C_2H_6}{\mid 22{,}41\ l\ C_2H_6(c \cdot n) \mid 1\ mol\ C_2H_6} = 15\ g\ C_2H_6.$$

2) $\dfrac{44{,}82\ m^3\ Cl_2(c\cdot n)\,|\,1\ kmol\ Cl_2\ |\ 10^3\ mol\ Cl_2\,|\,70{,}9\ g\ Cl_2}{|\,22{,}41\ m^3\ Cl_2(c\cdot n)\,|\,1\ kmol\ Cl_2\ |\ 1\ mol\ Cl_2} =$

$= 1{,}42\cdot 10^5\ g\ Cl_2.$

3) $\dfrac{0{,}15\ l\ H_2(c\cdot n)\,|\,1\ mol\ H_2\ |\ 2\ g\ H_2}{|\,22{,}41\ l\ H_2(c\cdot n)\,|\,1\ mol\ H_2} = 0{,}0134\ g\ H_2.$

16. Cîţi moli conţin următoarele volume de gaze măsurate în condiţii normale: 1) 5,6 l F_2; 2) 67,23 m^3 C_3H_8?

Rezolvare.

1) $\dfrac{5{,}6\ l\ F_2(c\cdot n)\,|\,1\ mol\ F_2}{|\,22{,}41\ l\ F_2(c\cdot n)} = 0{,}25\ mol\ F_2.$

2) $\dfrac{67{,}23\ m^3\ C_3H_8(c\cdot n)\,|\,1\ kmol\ C_3H_8\ |\ 10^3\ moli\ C_3H_8}{|\,22{,}41\ m^3\ C_3H_8(c\cdot n)\,|\,1\ kmol\ C_3H_8} =$

$= 3\cdot 10^3\ moli\ C_3H_8.$

17. Să se determine numărul de molecule din: 1) 1,6 g CH_4; 2) 5,6 l benzen C_6H_6 (în stare de vapori, în condiţii normale); 3) 0,1 moli CO.

Rezolvare.

1) $\dfrac{1{,}6\ g\ CH_4\,|\,1\ mol\ CH_4\,|\,6{,}023\cdot 10^{23}\ molecule\ CH_4}{|\,16\ g\ CH_4\ |\ 1\ mol\ CH_4} =$

$= 6{,}023\cdot 10^{22}\ molecule\ CH_4.$

2) $\dfrac{5{,}6\ l\ C_6H_6(c\cdot n)\,|\,1\ mol\ C_6H_6\ |\ 6{,}023\cdot 10^{23}\ molecule\ C_6H_6}{|\,22{,}41\ l\ C_6H_6(c\cdot n)\,|\,1\ mol\ C_6H_6} =$

$= 1{,}505\cdot 10^{23}\ molecule\ C_6H_6.$

3) $\dfrac{0{,}1\ moli\ CO\,|\,6{,}023\cdot 10^{23}\ molecule\ CO}{|\,1\ mol\ CO} =$

$= 6{,}023\cdot 10^{22}\ molecule\ CO.$

18. Masa atomică a sodiului este 23 u. Cunoscînd că atomul gram de sodiu conţine numărul lui Avogadro de atomi să se calculeze masa unui atom de sodiu.

Rezolvare. $\dfrac{23\ g\ Na\,|\,1\ atg\ Na}{1\ atg\ Na\,|\,6{,}023\cdot 10^{23}\ atomi\ Na} =$

$= 3{,}82\cdot 10^{-23}\ g\ Na\cdot atom^{-1}.$

Ukl. 776

BIBLIOTECA INSTITUTULUI „GH. ASACHI" IAŞI

19. Care este masa absolută a unui atom de oxigen?

Rezolvare. $\dfrac{16\ \text{g O} \mid 1\ \text{atg O}}{1\ \text{atg O} \mid 6{,}023 \cdot 10^{23}\ \text{atomi}} = 2{,}66 \cdot 10^{-23}\ \text{g O} \cdot \text{atom}^{-1}.$

20. Cîți atomi de oxigen sînt conținuți în 24 g?

Rezolvare. $\dfrac{24\ \text{g O} \mid 1\ \text{atg O} \mid 6{,}023 \cdot 10^{23}\ \text{atomi}}{\mid 16\ \text{g O} \mid 1\ \text{atg O}} = 9{,}035 \cdot 10^{23}\ \text{atomi}.$

21. Care este volumul mediu ocupat de 5 molecule de tetraclorură de carbon CCl_4, cu densitatea 1,595 $g \cdot ml^{-1}$ la 20°C?

Rezolvare.

$$\frac{5\ \text{molecule}\ CCl_4 \mid 1\ \text{mol}\ CCl_4 \mid 153{,}8\ \text{g}\ CCl_4 \mid 1\ \text{ml}\ CCl_4}{\mid 6{,}023 \cdot 10^{23}\ \text{molecule}\ CCl_4 \mid 1\ \text{mol}\ CCl_4 \mid 1{,}595\ \text{g}\ CCl_4} =$$

$$= 8 \cdot 10^{-22}\ \text{ml}\ CCl_4.$$

22. Să se calculeze: 1) masa molară a unui gaz care are densitatea față de hidrogen egală cu 32; 2) masa molară a unui gaz a cărui densitate este 1,64 $g \cdot l^{-1}$, cunoscînd că la aceeași temperatură și presiune, oxigenul are densitatea 1,45 $g \cdot l^{-1}$.

Rezolvare. 1) $M = 2\,d_{H_2} = 2 \times 32 = 64\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. 2) $M_1 = (M_2 d_1)/d_2 = 32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times \dfrac{1{,}64\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}}{1{,}45\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}} =$

$$= 36{,}2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

23. Să se calculeze densitatea față de aer a dioxidului de carbon.

Rezolvare. $d_{aer} = M/M_{aer} = 44/29 = 1{,}517.$

24. Cunoscînd formula etenei C_2H_4, să se calculeze masa a 0,5 m^3 etenă în condiții normale și densitatea ei în raport cu hidrogenul.

Rezolvare. $\dfrac{0{,}5\ \text{m}^3\ C_2H_4 \mid 1\ \text{kmol}\ C_2H_4 \mid 28\ \text{kg}\ C_2H_4}{\mid 22{,}41\ \text{m}^3\ C_2H_4 \mid 1\ \text{kmol}\ C_2H_4} =$

$$= 0{,}625\ \text{kg}\ C_2H_4$$

$$d_{H_2} = M_{C_2H_4}/M_{H_2} = 28/2 = 14.$$

1.2. Stabilirea formulelor chimice

Formula chimică reprezintă, prin intermediul simbolurilor chimice ale elementelor componente, molecula substanței chimice. Se pot stabili formule brute (sau empirice), formule moleculare, formule specifice și formule structurale.

Formula brută este cea mai simplă din formulele posibile ale unei substanţe. Ea indică natura elementelor care intră în compoziţia substanţei și numărul atomilor din fiecare tip de element, în raport cu unul dintre ele.

Formula brută se stabilește prin calcul cunoscînd compoziţia substanţei determinată prin analiză elementară sau funcţională. Se procedează astfel:

— Se împarte cantitatea din fiecare element component (exprimată în procente de masă, grame sau rapoarte de masă) la masa sa atomică. Se obţin rapoartele dintre numerele de atomi ale fiecărui element component, exprimat de obicei prin numere fracţionare.

— Numerele rezultate se împart la cel mai mic dintre ele.

Formula moleculară indică natura și numărul de atomi din fiecare element, conţinuţi într-o moleculă de substanţă. Formula moleculară coincide cu formula brută sau este un multiplu întreg al acesteia. Acest multiplu reprezintă raportul dintre masa moleculară și masa empirică (calculată pe baza formulei brute).

Formula specifică este definită ca formula substanţei pentru unitatea de masă. De exemplu, pentru o substanţă cu formula specifică $A_aB_bC_c \ldots$, indicii a, b, c, ... reprezintă numărul de atomi din fiecare element A, B, C, ... conţinuţi în unitatea de masă a substanţei (1 kg). Formula specifică este frecvent utilizată în calculul combustiei propelanţilor pentru rachete.

Formula structurală indică tipul și numărul atomilor componenţi, poziţia lor în moleculă (dispoziţia spaţială și succesiunea de legare în moleculă) și natura legăturilor chimice dintre particule. Substanţele cu aceiași formulă moleculară, dar cu structură diferită sînt izomere.

Exemple de calcul

25. Care este formula brută a unui compus chimic a cărui analiză indică 0,65 atg K, 0,65 atg Cr și 2,275 atg O?

Rezolvare. Formula brută: $K_xCr_yO_z$.

$$x : y : z = 0{,}65 : 0{,}65 : 2{,}275\,; \quad x : y : z = \frac{0{,}65}{0{,}65} : \frac{0{,}65}{0{,}65} : \frac{2{,}275}{0{,}65}$$

$x : y : z = 1 : 1 : 3{,}5$ sau $x : y : z = 2 : 2 : 7$. Deci: $K_2Cr_2O_7$

26. Să se scrie formula brută și moleculară a hidrocarburii care conține 7,69% H și care are masa moleculară egală cu 78 u.

Rezolvare. $100 - 7{,}69 = 92{,}31\%\text{C}$; C_xH_y

$$x : y = \frac{92{,}31}{12} : \frac{7{,}69}{1}; \quad x : y = 7{,}69 : 7{,}69; \quad x : y = 1 : 1.$$

Formula brută: CH

Masa empirică: $12 + 1 = 13$ u; $n = 78/13 = 6$

Formula moleculară: $(CH)_n \equiv C_6H_6$

27. Să se calculeze formula brută, formula moleculară și formula specifică a unui alcool a cărei compoziție exprimată în rapoarte de masă este $C : H : O = 12 : 3 : 8$ și care are masa moleculară egală cu 46 u.

Rezolvare. $C_xH_yO_z$; $x : y : z = \frac{12}{12} : \frac{3}{1} : \frac{8}{16}$; $x : y : z =$

$= 1 : 3 : 0{,}5$ sau $x : y : z = 2 : 6 : 1$.

Formula brută: C_2H_6O

Masa empirică: $24 + 6 + 16 = 46$ u; $n = 46/46 = 1$.

Formula moleculară: C_2H_6O corespunde alcoolului etilic.

Formula specifică: $\frac{1000}{M} C_2H_6O = \frac{C_{2000}}{46} \frac{H_{6000}}{46} \frac{O_{1000}}{46} =$

$= C_{43{,}48}H_{130{,}43}O_{21{,}74}$.

28. Să se scrie formula brută, formula moleculară și formula specifică pentru substanța, care prin combustia a 10 g formează 0,7 moli CO_2 și 17,96 l H_2O vapori (măsurați în condiții normale). Masa moleculară a substanței este 100 u.

Rezolvare. $\frac{0{,}7 \text{ moli } CO_2 \mid 12 \text{ g C}}{\mid 1 \text{ mol } CO_2} = 8{,}4 \text{ g C}.$

$$\frac{17{,}96 \text{ l } H_2O \mid 1 \text{ mol } H_2O \mid 2 \text{ g H}}{\mid 22{,}41 \text{ l } H_2O \mid 1 \text{ mol } H_2O} = 1{,}6 \text{ g H}.$$

8,4 g C + 1,6 g H = 10 g substanță cu formula C_xH_y

$$x : y = \frac{8{,}4}{12} : \frac{1{,}6}{1}; \quad x : y = 0{,}7 : 1{,}6; \quad x : y = 7 : 16.$$

Formula brută: C_7H_{16}

Masa empirică: $84 + 16 = 100$ u; $n = 100/100 = 1$.

Formula moleculară : C_7H_{16} corespunde heptanului.

Formula specifică : $\frac{1000}{M} C_7H_{16} = \frac{C_{7000}}{100} \frac{H_{16000}}{100} = C_{70}H_{160}$

29. La analiza unui minereu s-au obținut 28,35% MgO și 71,65% Al_2O_3. Care este formula brută a minereului?

Rezolvare. $(MgO)_x(Al_2O_3)_y$; $M_{MgO} = 40,3$ u ; $M_{Al_2O_3} = 102$ u.

$$x : y = \frac{28,35}{40,30} : \frac{71,65}{102} ; \; x : y = 0,703 : 0,703 ; \; x : y = 1 : 1.$$

Formula brută : $MgO \cdot Al_2O_3$ sau $MgAl_2O_4$.

1.3. Stabilirea compoziției chimice a substanțelor

Substanțele chimice se caracterizează prin omogenitate și compoziție chimică constantă.

Compoziția chimică indică calitativ și cantitativ, elementele chimice sau grupările de elemente care intră în componența substanței. Uzual, compoziția se exprimă în procente de masă (*gravimetrice*) sau în rapoarte de masă.

Exemple de calcul

30. La analiza cantitativă a 4,9 g probă care conține clor, potasiu și oxigen s-au obținut 1,416 g Cl și 1,564 g K. Care este compoziția procentuală a substanței?

Rezolvare. $\frac{1,416 \text{ g Cl}}{4,9 \text{ g probă}} \cdot 100 \text{ g probă} = 28,9 \text{ g Cl}$;

$\frac{1,564 \text{ g K}}{4,9 \text{ g probă}} \cdot 100 \text{ g probă} = 31,9 \text{ g K}$; $100 - (28,9 + 31,9) = 39,2$ g O. Substanța conține : 28,9% Cl, 31,9% K, 39,2% O.

31. 0,673 g proba conține 3,2% V. Care este cantitatea de vanadiu din probă?

Rezolvare. $\frac{0,673 \text{ g probă} \mid 3,2 \text{ g V}}{\mid 100 \text{ g probă}} = 0,02154 \text{ g V}.$

32. Să se stabilească compoziţia percloratului de amoniu NH_4ClO_4 exprimată în procente de masă şi în rapoarte de masă.

Rezolvare. $M_{NH_4ClO_4} = 14 + 4 + 35{,}5 + 4 \times 16 = 117{,}5$ g $\times$ $\times$ mol^{-1}. Compoziţia procentuală este:

$$\frac{14 \text{ g N}}{117{,}5 \text{ g } NH_4ClO_4} \cdot 100 = 11{,}9\% \text{ N}; \quad \frac{4 \text{ g H}}{117{,}5 \text{ g } NH_4ClO_4} \times$$

$$\times 100 = 3{,}4\% \text{ H}.$$

$$\frac{35{,}5 \text{ g Cl}}{117{,}5 \text{ g } NH_4ClO_4} \cdot 100 = 30{,}2\% \text{ Cl}; \quad \frac{64 \text{ g O}}{117{,}5 \text{ g } NH_4ClO_4} \times$$

$$\times 100 = 54{,}5\% \text{ O}.$$

Compoziţia în rapoarte de masă este N : H : Cl : O = 14 : 4 : : 35,5 : 64.

33. Să se exprime compoziţia percloratului de potasiu $KClO_4$ în procente gravimetrice de K_2O şi Cl_2O_7.

Rezolvare. $2KClO_4 = K_2O \cdot Cl_2O_7$; $M_{K_2O} = 2 \times 39{,}1 + 16 = 94{,}2$ g $\cdot$ mol^{-1}

$M_{Cl_2O_7} = 2 \times 35{,}45 + 7 \times 16 = 182{,}9$ g $\cdot$ mol^{-1}; masa a doi moli $KClO_4 = 182{,}9 + 94{,}2 = 277{,}1$ g

$$\frac{94{,}2 \text{ g } K_2O}{277{,}1 \text{ g } (KClO_4)_2} \cdot 100 = 34\% \text{ } K_2O; \quad \frac{182{,}9 \text{ g } Cl_2O_7}{277{,}1 \text{ g } (KClO_4)_2} \times$$

$$\times 100 = 66\% \text{ } Cl_2O_7.$$

1.4. Stabilirea coeficienţilor din ecuaţiile chimice

Ecuaţia chimică reprezintă simbolic o reacţie chimică. Reactanţii se scriu în partea stîngă a semnului egal iar produşii de reacţie se scriu în partea dreaptă a ecuaţiei. Numărul de molecule gram din fiecare substanţă participantă la reacţie este specificat de *coeficientul stoechiometric*.

În ecuaţia chimică generală:

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_{i'} \nu'_i A'_i$$

ν_i reprezintă coeficienţii stoechiometrici ai substanţelor A_i.

La stabilirea coeficienţilor stoechiometrici se aplică legea conservării masei şi legea conservării sarcinii electrice.

Pentru reacţiile simple care decurg fără transfer de electroni, stabilirea coeficienţilor stoechiometrici se realizează efectuînd bilanţul atomilor sau ionilor din partea stîngă şi din partea dreaptă a ecuaţiei.

Pentru reacţiile de oxido-reducere, stabilirea coeficienţilor stoechiometrici se efectuează din bilanţul electronilor primiţi şi cedaţi de reactanţii şi de produşii de reacţie.

Reacţiile de *oxido-reducere* sau *redox* sînt reacţii care se petrec simultan, cu transfer de electroni de la o particulă (atom, ion, moleculă) la alta.

Reacţia de oxidare decurge cu pierdere de electroni, reacţia de reducere decurge cu acceptare de electroni.

Substanţele care cedează electroni, oxidîndu-se, se numesc *agenţi reducători*. Substanţele care acceptă electroni şi se reduc se numesc *agenţi oxidanţi*.

De exemplu, în reacţia redox:

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + 2B$$

$B^{3+} + 3e \rightarrow B^0$, proces de reducere, B se reduce şi este un oxidant.
$Mg^0 - 2e \rightarrow Mg^{2+}$, proces de oxidare, Mg se oxidează şi este un reducător.

Bilanţul reacţiilor de oxido-reducere se efectuează cunoscînd numerele de oxidare ale tuturor elementelor componente din moleculele substanţelor participante la reacţie.

Numărul de oxidare, $N \cdot O$, sau starea de oxidare este numărul care reprezintă sarcina pozitivă sau negativă, reală sau formală pe care o poartă particula participantă la reacţia redox (ion, atom). Pentru elementele din compuşii ionici, numărul de oxidare reprezintă sarcini reale. Elementele din compuşii covalenţi poartă sarcini formale, rezultate prin atribuirea convenţională a electronilor.

Numerele de oxidare se acordă aplicînd următoarele reguli:

1. Numerele de oxidare pentru elementele chimice libere sînt zero.

2. Numărul de oxidare al hidrogenului în compuşii chimici este +1, exceptînd hidrurile metalelor în care este —1.

3. Numărul de oxidare al oxigenului în compuşii chimici este —2, exceptînd compuşii care conţin legături peroxidice O—O, în care este —1, precum şi F_2O în care este +2.

4. Numărul de oxidare pentru ionii monoatomici şi poliatomici este totdeauna egal cu sarcina ionului.

5. Suma algebrică a numerelor de oxidare ale elementelor componente dintr-o moleculă neutră este totdeauna egală cu zero.

6. Suma algebrică a numerelor de oxidare ale elementelor dintr-o specie ionică este totdeauna egală cu sarcina ionului.

Reacțiile redox decurg cu schimbarea numărului de oxidare. Un element chimic este oxidat dacă numărul de oxidare crește (devine mai pozitiv) trecînd de la reactant la produsul de reacție. Un element chimic se reduce dacă numărul de oxidare scade trecînd de la reactant la produs.

În reacția redox :

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 3MgO + 2B$$

$N \cdot O$ $\quad +3\ -2 \quad 0 \quad +2\ -2 \quad 0$

borul se reduce ($(N \cdot O)_B : +3 \rightarrow 0$), iar magneziul se oxidează ($(N \cdot O)_{Mg} : 0 \rightarrow +2$).

Stabilirea coeficienților din ecuația redox presupune următoarele etape ale bilanțului de electroni și de atomi :

1. Stabilirea numărului de oxidare pentru fiecare element component din substanțele participante la reacție.

2. Identificarea elementelor ale căror numere de oxidare se modifică în reacție.

3. Determinarea mărimii schimbării numărului de oxidare pentru fiecare atom și pentru fiecare moleculă.

4. Se echilibrează bilanțul electronic egalînd creșterea totală a numerelor de oxidare ale elementelor care se oxidează cu scăderea totală a numerelor de oxidare ale elementelor care se reduc. Cu alte cuvinte se egalează numărul de electroni cedați de reducător cu numărul de electroni acceptați de oxidant. Pentru aceasta se calculează cel mai mic multiplu comun al celor două numere.

5. Se face verificarea finală a ecuației chimice, efectuînd bilanțul atomic pentru compușii care nu și-au modificat în reacție numerele de oxidare.

Exemple de calcul

34. Să se stabilească coeficienții stoechiometrici din ecuația de descompunere a trinitratului de glicerină, substanță folosită la obținerea dinamitei.

Rezolvare. $x\ C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow y\ CO_2 + z\ H_2O + u\ N_2 + v\ O_2$

Din bilanțul atomic rezultă :

C $3x = y$; $\qquad$ O $9x = 2y + z + 2v$.

H $5x = 2z$; $\qquad$ N $3x = 2u$.

Se obține un sistem liniar de patru ecuații cu cinci necunoscute, care se rezolvă exprimînd patru necunoscute în funcție de a cincea și dîndu-i acesteia o valoare arbitrară :

$$y = 3x;\ z = \frac{5}{2}x;\ u = \frac{3}{2}x;\ v = \frac{x}{4}.$$

Pentru $x = 1, y = 3; z = 5/2, u = 3/2; v = 1/4.$

Rezultă : $C_3H_5(ONO_2)_3 = 3CO_2 + \frac{5}{2} H_2O + \frac{3}{2} N_2 + \frac{1}{4} O_2.$

35. Care este numărul de oxidare al atomilor din următoarele combinaţii chimice : a) H_2; b) H_2O; c) H_2O_2; d) P_4; e) CaH_2; f) CH_4; g) CCl_4; h) $MgCl_2$?

Rezolvare. a) 0; b) H(+1), O(−2); c) H(+1), O(−1); d) 0; e) Ca(+2), H(−1); f) C(−4); H(+1); g) C(+4) Cl(−1); g) Mg(+2), Cl(−1).

36. Care este numărul de oxidare al elementelor din următoarele specii ionice : a) ClO_4^-; b) NO_3^-; c) K^+, d) OH^-; e) MnO_4^-; f) SO_4^{2-} ?

Rezolvare. a) Cl(+7), O(−2); b) N(+5), O(−2); c) K(+1); d) O(−2), H(+1); e) Mn(+7), O(−2); f) S(+6), O(−2).

37. Scrieţi numerele de oxidare pentru toate elementele din reacţia următoare şi stabiliţi care dintre elemente se oxidează şi care se reduc : $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$.

Rezolvare. $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$

$N \cdot O \quad +3-2 \quad 0 \quad 0 \quad +1-2$

Fe : $+3 \rightarrow 0$ se reduce; H : $0 \rightarrow +1$ se oxidează

38. Să se stabilească coeficienţii stoechiometrici ai ecuaţiei de oxido-reducere :

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Rezolvare. Se efectuează bilanţul electronic :

$$K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

$N.O \quad +1 \; +6-2 \quad +1-1 \quad +1+6-2 \quad +3 \; +6-2 \quad 0 \quad +1+6-2 \quad +1-2$

$2\ Cr^{6+} + 6\ e \rightarrow 2\ Cr^{3+}$ | reducere

$2\ I^{1-} - 2\ e \rightarrow I_2^0$ | 3 oxidare

Cel mai mic multiplu comun al numărului de electroni transferaţi este 6, deci pentru echilibrarea bilanţului electronic se înmulţeşte ecuaţia de oxidare cu 3 :

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Se efectuează bilanţul atomic pentru substanţele care nu îşi modifică numărul de oxidare al elementelor componente. Rezultă :

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

39. Să se echilibreze ecuația chimică de oxidare a hidrogenului sulfurat la sulf elementar sub acțiunea permanganatului de potasiu în soluție acidă:

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2S \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + S$$

Rezolvare.

	$KMnO_4$	$+ H_2SO_4$	$+ H_2S$	$\rightarrow K_2SO_4$	$+ MnSO_4$	$+ H_2O$	$+ S$
N.O	+1+7−2	+1+6−2	+1−2	+1+6−2	+2+6−2	+1−2	0

$$Mn^{7+} + 5\,e \rightarrow Mn^{2+} \mid 2$$
$$S^{2-} - 2\,e \rightarrow S^{\circ} \mid 5$$

Cel mai mic multiplu comun al numerelor 2 și 5 este 10. Se notează coeficienții substanțelor care conțin Mn și S:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 + 5H_2S \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + H_2O + 5S$$

Din bilanțul atomic rezultă:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5S.$$

1.5. Calcule stoechiometrice

Calculele stoechiometrice sînt calculele efectuate pe baza ecuațiilor chimice. Cantitatea din fiecare reactant și produs de reacție se poate calcula în principiu, aplicînd regula de trei simple, dacă se cunoaște cantitatea dintr-o singură substanță participantă la reacție.

Exemple de calcul

40. Reducerea magnetitei are loc conform ecuației chimice:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

Să se calculeze cantitatea în kg, de fer obținut cunoscînd că în reacție s-au consumat 1,121 m^3 H_2 măsurați în condiții normale.

Rezolvare.

$$\frac{1{,}121\ m^3\ H_2(c\cdot n) \mid 1\ kmol\ H_2 \mid 3\ kmoli\ Fe \mid 55{,}85\ kg\ Fe}{\mid 22{,}41\ m^3\ H_2\ (c\cdot n) \mid 4\ kmoli\ H_2 \mid 1\ kmol\ Fe} =$$

$= 2{,}095$ kg Fe.

41. Prin hidroliza dimetil-diclor silanului $(CH_3)_2SiCl_2$ se obține dimetildihidroxisilanul, intermediar în sinteza rășinilor siliconice cu

largi aplicații în diferite domenii ale tehnicii. Cunoscînd că în reacție s-au format 56 m^3 HCl, măsurați în condiții normale, se cere să se calculeze cantitatea în kg de dimetil diclorsilan transformat, considerînd randamentul reacției de 100%.

Rezolvare. $(CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2HCl$

$$\frac{56\ m^3\ HCl(c \cdot n) \mid 1\ kmol\ HCl \mid 1\ kmol\ (CH_3)_2SiCl_2}{22{,}41\ m^3\ HCl(c \cdot n) \mid 2\ kmoli\ HCl}$$

$$\frac{129\ kg(CH_3)_2SiCl_2}{1\ kmol(CH_3)_2SiCl_2} = 161{,}18\ kg\ (CH_3)_2SiCl_2$$

42. Borazolul $B_3N_3H_6$ prezintă interes ca inițiator al procesului de ardere. Literatura indică următoarea metodă industrială de obținere:

$$3LiBH_4 + 3NH_4Cl \xrightarrow{300°C} B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9\ H_2$$

Randamentul reacției este 30%. Să se calculeze cantitățile din fiecare reactant necesare pentru a obține 1 kg borazol.

Rezolvare. $M_{B_3N_3H_6} = 80{,}4\ kg \cdot kmol^{-1}$; $M_{LiBH_4} = 21{,}8\ kg \cdot kmol^{-1}$; $M_{NH_4Cl} = 53{,}45\ kg \cdot kmol^{-1}$.

80,4 kg $B_3N_3H_6$ ... $3 \times 21{,}8$ kg $LiBH_4$ ... $3 \times 53{,}45$ kg NH_4Cl

1 kg $B_3N_3H_6$ ... $\frac{x\ kg\ LiBH_4}{x = 0{,}813\ kg\ LiBH_4}$ ... $\frac{y\ kg\ NH_4Cl}{y = 1{,}994\ kg\ NH_4Cl}$

Ținînd seama de randament:

$0{,}813 : 0{,}3 = 2{,}71$ kg $LiBH_4$; $1{,}994 : 0{,}3 = 6{,}647$ kg NH_4Cl.

43. Sulfatul de cupru, component principal din băile de cuprare ale pieselor metalice se obține industrial conform ecuației chimice:

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{3H_2O} 2CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

Randamentul reacției este 95%. Să se calculeze cantitatea de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ obținută pornind de la 150 kg Cu brut de 85% puritate.

Rezolvare. Cantitatea de Cu conținută în 150 kg Cu brut este:

$$150 \times \frac{85}{100} = 127{,}5\ kg\ Cu$$

$$M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 63{,}54 + 32{,}06 + 4 \times 16 + 5 \times 18 =$$
$$= 249{,}6 \cdot kg \cdot kmol^{-1}.$$

$$\frac{127{,}50 \text{ kg Cu} \mid 1 \text{ kmol Cu} \mid 2 \text{ kmoli } CuSO_4 \cdot 5H_2O \mid}{\mid 63{,}54 \text{ kg Cu} \mid 2 \text{ kmoli Cu} \mid}$$

$$\frac{\mid 249{,}6 \text{ kg } CuSO_4 \cdot 5H_2O}{\mid 1 \text{ kmol } CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 500{,}85 \text{ kg } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Ţinînd seama de randament : $500{,}85 \times 0{,}95 = 475{,}80$ kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

1.6. Amestecuri

1.6.1. Compoziţia amestecurilor

Amestecurile sînt alcătuite din două sau mai multe substanţe gazoase, lichide sau solide, care nu reacţionează între ele şi care îşi menţin neschimbate toate proprietăţile fizico-chimice. După numărul componentelor, amestecurile se clasifică în *binare* şi *multicomponente.*

Amestecul este *omogen* cînd toate componentele alcătuiesc o singură fază şi *eterogen* cînd componentele formează mai multe faze. Prin *fază* se înţelege partea fizic omogenă dintr-un sistem, separată de celelalte faze prin interfeţe în care are loc variaţia discontinuă a proprietăţilor fizice. În general, fiecare substanţă solidă formează o fază (exceptînd soluţiile solide); fiecare strat lichid (soluţie sau substanţă pură) constituie o fază. Gazele dintr-un amestec formează o singură fază.

Soluţiile sînt amestecuri omogene alcătuite din două sau mai multe substanţe gazoase, lichide sau solide care formează o singură fază. Componenta existentă în cantitatea cea mai mare se numeşte *dizolvant* sau *solvent*, iar celelalte componente reprezintă *dizolvatul* sau *substanţa dizolvată.*

Caracterizarea unui amestec presupune cunoaşterea numărului şi cantităţii componentelor din fiecare fază, la presiunea şi temperatura dată.

Concentraţia unui amestec reprezintă cantitatea din fiecare componentă în raport cu cantităţile celorlalte componente din sistem. Concentraţia se exprimă în mai multe moduri, raportată la unităţi de masă sau de volum.

Fracţia gravimetrică (fracţia de masă, participaţia masică) g_i a componentei i din sistem este definită de relaţia :

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_i}{m_{am}}; \quad \sum_i g_i = 1 \qquad (1.14)$$

în care m_i este masa componentei i din amestec, iar m_{am} este masa amestecului.

Concentrația procentuală (procente de masă) a componentei i este:

$$\% \text{ masă} = 100\ g_i \tag{1.15}$$

și reprezintă masa din componenta i conținută în 100 unități de masă de amestec (g/100 g amestec).

Fracția molară x_i este definită de relația:

$$x_i = n_i / \sum_i n_i = n_i / n_{am}\ ;\ \sum_i x_i = 1 \tag{1.16}$$

în care n_i este numărul de moli din componenta i, iar n_{am} este numărul total de moli din amestec.

Deoarece $n_i = m_i / M_i$ unde M_i reprezintă masa moleculară a componentei i rezultă că:

$$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_i m_i / M_i} \tag{1.17}$$

Concentrația procentuală molară a componentei i din amestec este definită de relația:

$$\% \text{ mol} = 100\ x_i$$

și reprezintă numărul de moli din componenta i conținuți în 100 moli amestec.

Fracția volumetrică (fracție de volum, participație volumică) r_i a componentei i din amestec este definită de relația:

$$r_i = V_i / \sum_i V_i = V_i / V_{am}\ ;\ \sum_i r_i = 1 \tag{1.18}$$

în care V_i este volumul ocupat de componenta i, iar $V_{am} = \sum_i V_i$, este volumul total al amestecului.

Concentrația procentuală în volume (procente volumetrice) a componentei i din amestec este definită de relatia:

$$\% \text{ vol} = 100\ r_i \tag{1.19}$$

Pentru amestecurile omogene de gaze ideale concentrația procentuală în volume reprezintă și concentrația molară: % vol = = % mol.

Raportul molar reprezintă raportul dintre numărul de moli din fiecare componentă: $n_1 : n_2 : \ldots : n_i$.

Pentru amestecurile omogene de gaze ideale, compoziția se poate exprima prin presiunile parțiale ale gazelor componente.

Presiunea parțială, p_i, reprezintă presiunea pe care o exercită o componentă *i* din amestecul de gaze ideale, dacă ar ocupa singură întregul volum al amestecului V_{am} la temperatura dată.

Conform *legii lui Dalton*, presiunea totală a amestecului de gaze ideale care nu reacționează între ele este egală cu suma presiunilor parțiale :

$$P_{am} = \sum_i p_i \tag{1.20}$$

Conform *legii lui Amagat*, volumul amestecului de gaze V_{am} este egal cu suma volumelor parțiale ale componentelor gazoase din amestec măsurate la presiunea totală P_{am} și la temperatura dată :

$$V_{am} = \sum_i V_i$$

În calcule se pot aplica următoarele relații :

$$p_i = x_i P_{am} \tag{1.21}$$

$$V_i = x_i V_{am} \tag{1.22}$$

Concentrația soluțiilor lichide definită prin cantitatea de substanță dizolvată conținută într-o anumită cantitate de soluție sau de solvent se exprimă frecvent prin una din următoarele modalități :

— *Concentrația procentuală* (procente de masă) este definită prin cantitatea de substanță dizolvată în 100 unități de masă de soluție (g/100 g soluție) ;

— *Concentrația molală* sau *molalitatea* este definită prin numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent. Molalitatea unei soluții care conține n_2 moli substanță dizolvată la 1000 g solvent este :

$$\text{Molalitate} = 1000\ n_2/m_1, \quad \text{moli/1000 g solvent} \tag{1.23}$$

unde m_1 reprezintă cantitatea în grame de solvent.

Concentrația molară sau *molaritatea*, M, este definită prin numărul de moli substanță dizolvată într-un litru de soluție. Molaritatea unei soluții care conține n moli substanță dizolvată în V ml soluție este :

$$M = 1000\ n/V, \text{ mol/1000 ml soluție} \tag{1.24}$$

Coeficientul lui M indică numărul de moli conținuți într-un litru de soluție.

Concentrația normală sau *normalitatea*, N, este definită prin numărul de echivalenți gram de substanță dizolvată, conținuți într-un litru de soluție. Normalitatea unei soluții care conține E echivalenți gram de substanță dizolvată în V ml soluție este :

$$N = 1000\ E/V, \ E/1000 \text{ ml soluție} \tag{1.25}$$

Titrul, T, reprezintă cantitatea în grame de substanţă dizolvată, conţinută într-un mililitru soluţie. Titrul unei soluţii care conţine m grame substanţă dizolvată în V ml soluţie este :

$$T = m/V, \qquad \text{g/ml soluţie} \tag{1.26}$$

Trecerea de la o formă de exprimare a concentraţiei unui amestec la alta se realizează aplicînd relaţiile din tabelul 1.1.

Tabelul 1.1

Compoziţia amestecurilor

Compoziţie exprimată prin	Relaţii de calcul	Relaţii de transformare		Masa moleculară a amestecului
1	2	3	4	5
Amestec de componente solide sau lichide				
Fracţie gravimetrică, g_i	$g_i = \dfrac{m_i}{\sum_i m_i} = \dfrac{m_i}{m_{am}}$; $\sum_i g_i = 1$	$g_i = \dfrac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i}$	$g_i = \dfrac{r_i \rho_i}{\sum_i r_i \rho_i}$	$M_{am} = \dfrac{1}{\sum_i g_i / M_i}$
Fracţie molară, x_i	$x_i = \dfrac{n_i}{\sum_i n_i} = \dfrac{n_i}{n_{am}}$; $\sum_i x_i = 1$	$x_i = \dfrac{g_i / M_i}{\sum_i g_i / M_i}$	$x_i = \dfrac{r_i \rho_i / M_i}{\sum_i r_i \rho_i / M_i}$	$M_{am} = \sum_i x_i M_i$
Fracţia volumetrică, r_i	$r_i = \dfrac{V_i}{\sum_i V_i} = \dfrac{V_i}{V_{am}}$; $\sum_i r_i = 1$	$r_i = \dfrac{g_i / \rho_i}{\sum_i g_i / \rho_i}$	$r_i = \dfrac{x_i M_i / \rho_i}{\sum_i x_i M_i / \rho_i}$	$M_{am} = \dfrac{\sum_i r_i \rho_i}{\sum_i r_i \rho_i / M_i}$
Amestec de gaze ideale				
Fracţie gravimetrică, g_i	$g_i = \dfrac{m_i}{\sum_i m_i} = \dfrac{m_i}{m_{am}}$; $\sum_i g_i = 1$	$g_i = \dfrac{r_i M_i}{\sum_i r_i M_i}$	$g_i = \dfrac{M_i p_i}{M_{am} p_{am}}$	$M_{am} = \dfrac{1}{\sum_i g_i / M_i}$

Tabelul 1.1 (continuare)

1	2	3	4	5
Fracție volumetrică, r_i	$r_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \frac{V_i}{V_{am}}$	$r_i = \frac{g_i/M_i}{\sum_i g_i/M_i}$	$r_i = \frac{p_i}{P_{am}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$	$M_{am} = \sum_i r_i M_i$
Presiune parțială, p_i	$p_i = \frac{n_i}{V_i} RT = \frac{m_i}{M_i} \frac{RT}{V_i}$	$p_i = g_i \frac{M_{am}}{M_i} P_{am} = \frac{g_i P_{am}}{M_i \sum_i g_i/M_i}$ $P_{am} = \sum p_i$	$p_i = r_i P_{am} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P_{am}$	$M_{am} = \sum_i p_i M_i / P_{am} = RT \sum_i (\rho_i / P_{am})$

Exemple de calcul

44. La analiza unei cenuși de cărbune brun pământos s-au găsit 107 g SiO_2, 45,6 g Al_2O_3, 15,74 g Fe_2O_3, 4,26 g K_2O, 1,54 g Na_2O, 12,36 g CaO, 1,2 g TiO_2, 4,6 g MgO, 7,7 g SO_3. Se cere să se calculeze compoziția cenușii exprimată în: 1) procente de masă; 2) rapoarte molare; 3) procente molare.

Rezolvare. 1) $m_{am} = 107 + 45,6 + 15,74 + 4,26 + 1,54 + 12,36 + 1,2 + 4,6 + 7,7 = 200$ g

$100 \times 107/200 = 53,50\%$ SiO_2; $100 \times 45,6/200 = 22,80\%$ Al_2O_3;

$100 \times 15,74/200 = 7,87\%$ Fe_2O_3; $100 \times 4,26/200 = 2,13\%$ K_2O;

$100 \times 1,54/200 = 0,77\%$ Na_2O; $100 \times 12,36/200 = 6,18\%$ CaO;

$100 \times 1,2/200 = 0,6\%$ TiO_2; $100 \times 4,6/200 = 2,3\%$ MgO;

$100 \times 7,7/200 = 3,85\%$ SO_3.

2) $M_{SiO_2} = 60,1$ kg · kmol^{-1}; $M_{Al_2O_3} = 102$ kg · kmol^{-1};

$M_{Fe_2O_3} = 159,6$ kg · kmol^{-1}; $M_{K_2O} = 94,2$ kg · kmol^{-1};

$M_{Na_2O} = 62$ kg · kmol^{-1}; $M_{CaO} = 56$ kg · kmol^{-1};

$M_{TiO_2} = 79,9$ kg · kmol^{-1}; $M_{MgO} = 40,3$ kg · kmol^{-1};

$M_{SO_3} = 80$ kg · kmol^{-1}.

$n_{SiO_2} : n_{Al_2O_3} : n_{Fe_2O_3} : n_{K_2O} : n_{Na_2O} : n_{CaO} : n_{TiO_2} : n_{MgO} : n_{SO_3} =$

$$= \frac{107}{60,1} : \frac{45,6}{102} : \frac{15,74}{159,6} : \frac{4,26}{94,2} : \frac{1,54}{62} : \frac{12,36}{56} \cdot \frac{1,2}{79,9} : \frac{4,6}{40,3} : \frac{7,7}{80} =$$

$$= 1,780 : 0,447 : 0,099 : 0,045 : 0,025 : 0,221 : 0,015 : 0,114 : 0,096$$

3) $n_{am} = 1,780 + 0,447 + 0,099 + 0,045 + 0,025 + 0,221 + 0,015 + 0,114 + 0,096 = 2,842$ mol.

Compoziţia în procente molare a amestecului este:

$100 \times 1,78/2,842 = 62,63\%$ SiO_2; $100 \times 0,447/2,842 = 15,73\%$ Al_2O_3

$100 \times 0,099/2,842 = 3,48\%$ Fe_2O_3; $100 \times 0,045/2,842 = 1,58\%$ K_2O

$100 \times 0,025/2,842 = 0,88\%$ Na_2O; $100 \times 0,221/2,842 = 7,78\%$ CaO.

$100 \times 0,015/2,842 = 0,53\%$ TiO_2; $100 \times 0,114/2,842 = 4,01\%$ MgO;

$100 \times 0,096/2,842 = 3,38\%$ SO_3.

45. Sticla solubilă este un amestec sticlos, transparent de diferiţi silicaţi alcalini. Se cunoaşte următoarea compoziţie exprimată în procente de masă a sticlei solubile de sodiu: 32% SiO_2, 11% Na_2O, 0,25% Al_2O_3, 0,2% CaO, 56,55% H_2O. Se cere:

1. Să se exprime compoziţia amestecului în procente molare.

2. Să se calculeze raportul dintre numărul de moli de SiO_2 şi numărul de moli de Na_2O.

Rezolvare. 1) $M_{SiO_2} = 60$ kg · kmol^{-1}; $M_{Na_2O} = 62$ kg · kmol^{-1}; $M_{Al_2O_3} = 102$ kg · kmol^{-1}; $M_{CaO} = 56$ kg · kmol^{-1}; $M_{H_2O} = 18$ kg · kmol^{-1}.

$$\frac{32/60}{32/60 + 11/62 + 0,25/102 + 0,2/56 + 56,55/18} \times 100 = 13,82\% \ SiO_2.$$

$$\frac{11/62}{32/60 + 11/62 + 0,25/102 + 0,2/56 + 56,55/18} \times 100 = 4,59\% \ Na_2O$$

$$\frac{0,25/102}{32/60 + 11/62 + 0,25/102 + 0,2/56 + 56,55/18} \times 100 = 0,06\% \ Al_2O_3$$

$$\frac{0,2/56}{32/60 + 11/62 + 0,25/102 + 0,2/56 + 56,55/18} \times 100 = 0,09\% \ CaO$$

$100 - (13,82 + 4,59 + 0,06 + 0,09) = 81,44\%$ H_2O

2) $n_{SiO_2} : n_{Na_2O} = 32/60 : 11/62 = 3,01 : 1.$

46. Un amestec gazos are următoarea compoziţie exprimată în procente volumetrice : 60% CH_4, 15% C_2H_6, 15% C_3H_8, 5% H_2 şi 5% N_2. Se cere să se calculeze :

1. Compoziţia amestecului exprimată în procente gravimetrice, considerînd comportarea ideală a gazelor componente.

2. Presiunea parţială a fiecărei componente din amestec, considerînd presiunea totală a amestecului egală cu 4 at.

Rezolvare. 1. $M_{CH_4} = 16 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; $M_{C_2H_6} = 30 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; $M_{C_3H_8} = 44 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

$$\frac{0{,}6 \times 16}{0{,}6 \times 16 + 0{,}15 \times 30 + 0{,}15 \times 44 + 0{,}05 \times 2 + 0{,}05 \times 28} \times 100 = 43{,}24\% \text{ } CH_4$$

$$\frac{0{,}15 \times 30}{0{,}6 \times 16 + 0{,}15 \times 30 + 0{,}15 \times 44 + 0{,}05 \times 2 + 0{,}05 \times 28} \times 100 = 20{,}27\% \text{ } C_2H_6$$

$$\frac{0{,}15 \times 44}{0{,}6 \times 16 + 0{,}15 \times 30 + 0{,}15 \times 44 + 0{,}05 \times 2 + 0{,}05 \times 28} \times 100 = 29{,}73\% \text{ } C_3H_8$$

$$\frac{0{,}05 \times 2}{0{,}6 \times 16 + 0{,}15 \times 30 + 0{,}15 \times 44 + 0{,}05 \times 2 + 0{,}05 \times 28} \times 100 = 0{,}45\% \text{ } H_2$$

$$\frac{0{,}05 \times 28}{0{,}6 \times 16 + 0{,}15 \times 30 + 0{,}15 \times 44 + 0{,}05 \times 2 + 0{,}05 \times 28} \times 100 = 6{,}31\% \text{ } N_2$$

2. Se aplică relaţia : $p_i = r_i \cdot P_{am}$

$p_{CH_4} = 0{,}6 \times 4 = 2{,}4$ at; $p_{C_2H_6} = 0{,}15 \times 4 = 0{,}6$ at; $p_{C_3H_8} = 0{,}15 \times 4 = 0{,}6$ at; $p_{H_2} = 0{,}05 \times 4 = 0{,}2$ at; $p_{H_2} = 0{,}05 \times 4 = 0{,}2$ at.

47. Masa unui volum de 1,5 m^3 amestec de dioxid de carbon şi de azot, la presiunea de 750 mm Hg şi temperatura de 127°C este 1,4 kg. Se cere să se calculeze : 1) compoziţia amestecului gazos exprimată în fracţii molare ; 2) presiunile parţiale exprimate în $N \cdot m^{-2}$ ale componentelor din amestec ; 3) volumele parţiale ale componentelor din amestec.

Rezolvare.

1) $P_{am}V_{am} = n_{am}RT = \dfrac{m_{am}}{M_{am}}\ RT;\ R = 8314\ \text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$

Se aplică relația de transformare a unităților de presiune :

$$P = 750\ \text{mm Hg} = 750\times 1{,}33322\cdot 10^2 \sim 10^5\ \text{N}\cdot\text{m}^{-2}$$

Rezultă :

$$M_{am} = \frac{1{,}4\ \text{kg}\times 400\ \text{K}\times 8314\ \text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{1{,}5\text{m}^3\times 10^5\ \text{N}\cdot\text{m}^{-2}} = 31{,}04\ \text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}.$$

Se formează sistemul de ecuații :

$$\begin{cases} x_{CO_2} + x_{N_2} = 1 \\ 44\ x_{CO_2} + 28\ x_{N_2} = 31{,}04 \end{cases}$$ rezultă : $x_{CO_2} = 0{,}19,\ x_{N_2} = 0{,}81$

2) $p_{CO_2} = 0{,}19\cdot 10^5\text{N}\cdot\text{m}^{-2};\ p_{N_2} = 0{,}81\cdot 10^5\ \text{N}\cdot\text{m}^{-2}$

3) $V_{CO_2} = 0{,}19\times 1{,}5 = 0{,}285\ \text{m}^3;\ V_{N_2} = 0{,}81\times 1{,}5 = 1{,}215\ \text{m}^3$

48. Într-un rezervor se introduce un amestec de metan și etan la presiunea de 1,5 at. Masa moleculară medie a amestecului de gaze este 27,2 u. Considerînd comportarea ideală a gazelor componente se cere să se calculeze :

1. Fracțiile gravimetrice și fracțiile molare ale celor două gaze în amestec.

2. Presiunile parțiale ale celor două gaze în amestec.

Rezolvare. 1. $M_{CH_4} = 16$ u; $M_{C_2H_6} = 30$ u.

Se formează sistemul de ecuații :

$$\begin{cases} 16\ r_{CH_4} + 30\ r_{C_2H_6} = 27{,}2 \\ r_{CH_4} + r_{C_2H_6} = 1 \end{cases},$$ rezultă : $r_{CH_4} = 0{,}2;\ r_{C_2H_6} = 0{,}8.$

$$g_{CH_4} = \frac{0{,}2\times 16}{0{,}2\times 16 + 0{,}8\times 30} = 0{,}1176;\ g_{C_2H_6} = 1 - 0{,}1176 = 0{,}8824$$

2. $p_{CH_4} = r_{CH_4}\times P_{am} = 0{,}1176\times 1{,}5 = 0{,}1764$ at;

$$p_{C_2H_6} = r_{C_2H_6}\times P_{am} = 0{,}8824\times 1{,}5 = 1{,}3236\ \text{at}.$$

49. În 60 g soluție apoasă de hidroxid de sodiu cu masa specifică 1,2 $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ sînt dizolvate 12 g NaOH. Se cere să se exprime concentrația soluției prin : 1) procente gravimetrice; 2) procente molare; 3) molalitate; 4) molaritate; 5) normalitate; 6) titru.

Rezolvare. 1) $\frac{12\ \text{g NaOH}}{60\ \text{g soluţie}} \times 100 = 20\%$

2) $\frac{12\ \text{g NaOH}}{40\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{NaOH}} = 0{,}3$ moli NaOH ; 60 g soluţie (aq) — $-$ 12 g NaOH $=$ 48 g H_2O.

$\frac{48\ \text{g}\ H_2O}{18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} H_2O} = 2{,}66$ mol H_2O; 2,66 mol $H_2O + 0{,}3$ mol NaOH $=$

$= 2{,}96$ mol soluţie.

$$\frac{0{,}3\ \text{moli NaOH}}{2{,}96\ \text{moli soluţie}} \times 100 = 10{,}14\%\ \text{mol.}$$

3) $\frac{0{,}3\ \text{moli NaOH}}{48\ \text{g}\ H_2O} \times 1000 = 6{,}25$ moli NaOH/1000 g H_2O.

4) $\frac{60\ \text{g soluţie NaOH}}{1{,}2\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}\ \text{soluţie NaOH}} = 50$ ml soluţie NaOH

$\frac{0{,}3\ \text{moli NaOH}}{50\ \text{ml soluţie NaOH}} \times 1000 = 6$ moli NaOH/1000 ml soluţie sau 6 M.

5) $\frac{12\ \text{g NaOH} \mid 1\ E\ \text{NaOH}}{\mid 40\text{g NaOH}} = 0{,}3\ E_{\text{NaOH}}$

$\frac{0{,}3\ E\ \text{NaOH}}{50\ \text{ml soluţie}} \times 1000 = 6\ E_{\text{NaOH}}/1000$ ml soluţie sau 6 N.

6) $\frac{12\ \text{g NaOH} \mid 1{,}2\ \text{g soluţie}}{60\ \text{g soluţie} \mid 1\ \text{ml soluţie}} = 0{,}24$ g NaOH/ml soluţie.

50. O soluţie apoasă conţine 0,5 moli $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ la un litru. Să se exprime concentraţia soluţiei prin : 1) normalitate şi 2) prin cantitatea în grame de substanţă la 100 ml soluţie.

Rezolvare.

1) $\frac{0{,}5\ \text{mol}\ AlCl_3 \cdot 6H_2O \mid 3\ E\ AlCl_3 \cdot 6H_2O}{1\ 1\ \text{soluţie} \mid 1\ \text{mol}\ AlCl_3 \cdot 6H_2O} =$

$= 1{,}5\ E_{AlCl_3 \cdot 6H_2O}/1$ soluţie sau 1,5 N

2) $\dfrac{0{,}5\ \text{mol}\ AlCl_3 \cdot 6\,H_2O \mid 241{,}35\ \text{g}\ AlCl_3 \cdot 6H_2O}{1\ \text{l soluţie} \mid 1\ \text{mol}\ AlCl_3 \cdot 6H_2O} =$

$= 120{,}675\ \text{g}\ AlCl_3 \cdot 6H_2O/1000\ \text{ml soluţie} =$

$= 12{,}0675\ \text{g}\ AlCl_3 \cdot 6H_2O/100\ \text{ml soluţie}$

51. Ce volum de soluţie H_2SO_4 0,16 *N* conţine : 1) 3,25 g H_2SO_4 ; 2) 0,125 moli H_2SO_4 ?

Rezolvare.

1) $\dfrac{3{,}25\ \text{g}\ H_2SO_4 \mid 1\ \text{mol}\ H_2SO_4 \mid 2\ E\ H_2SO_4 \mid 1\ \text{l soluţie 0,16}\ N}{\mid 98\ \text{g}\ H_2SO_4 \mid 1\ \text{mol}\ H_2SO_4 \mid 0{,}16\ E\ H_2SO_4} =$

$= 0{,}415\ \text{l soluţie 0,16}\ N.$

2) $\dfrac{0{,}125\ \text{moli}\ H_2SO_4 \mid 2\ E\ H_2SO_4 \mid 1\ \text{l soluţie 0,16}\ N}{\mid 1\ \text{mol}\ H_2SO_4 \mid 0{,}16\ E\ H_2SO_4} =$

$= 1{,}563\ \text{l soluţie 0,16}\ N.$

52. Cîte grame de $CaCl_2$ trebuie cîntărite pentru a prepara 200 ml soluţie 6,5 *M* ?

Rezolvare.

$$\frac{200\ \text{ml soluţie} \mid 6{,}5\ \text{moli}\ CaCl_2 \mid 111\ \text{g}\ CaCl_2}{\mid 1000\ \text{ml soluţie} \mid 1\ \text{mol}\ CaCl_2} = 144{,}3\ \text{g}\ CaCl_2.$$

53. O dispersie lichidă folosită pentru acoperiri anticorosive conţine 40% polietilenă, restul solvent. Ce cantitate de polimer se depune sub formă de peliculă pe o suprafaţă metalică, după evaporarea a 15 g soluţie?

Rezolvare. $\dfrac{15\ \text{g soluţie} \mid 40\ \text{g polietilenă}}{\mid 100\ \text{g soluţie}} = 6\ \text{g polietilenă}.$

54. Să se calculeze volumul de H_2SO_4 concentrat ($\rho = 1{,}83\ \text{g} \times \times \text{ml}^{-1}$) necesar pentru a prepara 2 l soluţie de concentraţie : 1) 25% ($\rho = 1{,}18\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) ; 2) 0,1 *M* ; 3) 0,5 *N*.

Rezolvare.

1) $\dfrac{2000\ \text{ml soluţie} \mid 1{,}18\ \text{g soluţie} \mid 25\ \text{g}\ H_2SO_4 \mid 1\ \text{ml}\ H_2SO_4}{\mid 1\ \text{ml soluţie} \mid 100\ \text{g soluţie} \mid 1{,}83\ \text{g}\ H_2SO_4} =$

$= 322{,}40\ \text{ml}\ H_2SO_4.$

2) $$\frac{2000 \text{ ml soluție} \mid 0{,}1 \text{ moli } H_2SO_4 \mid 98 \text{ g } H_2SO_4}{1000 \text{ ml soluție} \mid 1 \text{ mol } H_2SO_4} \mid$$

$$\frac{1 \text{ ml } H_2SO_4}{1{,}83 \text{ g } H_2SO_4} = 10{,}71 \text{ ml } H_2SO_4.$$

3) $$\frac{2000 \text{ ml soluție} \mid 0{,}5\ E\ H_2SO_4 \mid 49 \text{ g } H_2SO_4}{1000 \text{ ml soluție} \mid 1\ E\ H_2SO_4} \mid$$

$$\frac{1 \text{ ml } H_2SO_4}{1{,}83 \text{ g } H_2SO_4} = 26{,}78 \text{ ml } H_2SO_4.$$

1.6.2. Modificarea concentrației soluțiilor

Concentrația unei soluții se modifică prin diluare cu solvent, concentrare în substanță dizolvată sau prin amestecarea soluțiilor de concentrație diferită.

Concentrația procentuală a unei soluții multicomponente realizată prin amestecarea soluțiilor de concentrație cunoscută se calculează cu relația:

$$c_{am} = \sum_{i=1}^{n} m_i c_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} m_i \qquad (1.27)$$

S-a notat cu: c_{am}, concentrația procentuală a soluției după amestecare; m_i, cantitatea de soluție de concentrație procentuală c_i (procente de masă).

Pentru amestecurile binare relația (1.27) adusă în forma:

$$m_1 = m_2(c_2 - c_{am})/(c_{am} - c_i) \qquad (1.28)$$

permite să se calculeze cantitățile de soluție de concentrație cunoscută, care după amestecare să realizeze o anumită concentrație dorită. Cu relația:

$$c_1 = \frac{m_1 c_{am} + m_2(c_{am} - c_2)}{m_1} \qquad (1.29)$$

se poate calcula concentrația unei componente din amestec.

Pentru diluarea soluțiilor binare, $c_2 = 0\%$ (de masă), iar relațiile (1.27)—(1.29) se simplifică:

$$c_{am} = m_1 c_1/(m_1 + m_2) \qquad (1.30)$$

$$m_1 = m_2 c_{am}/(c_1 - c_{am}) \qquad (1.31)$$

$$c_1 = c_{am}(m_1 + m_2)/m_1 \qquad (1.32)$$

Regula amestecurilor permite stabilirea raportului în care trebuie amestecate două soluţii de concentraţie cunoscută pentru a realiza o anumită concentraţie finală. Raportul cantităţilor x şi y în care se amestecă două soluţii de concentraţie A, respectiv C este invers proporţional cu raportul diferenţelor dintre concentraţia iniţială şi concentraţia finală B a soluţiei:

$$\frac{x}{y} = \frac{B - C}{A - B} \tag{1.33}$$

Grafic, regula se prezintă astfel:

$$\begin{matrix} A \\ \\ C \end{matrix} \Big\rangle B \begin{matrix} \nearrow x = B - C \\ \\ \searrow y = A - B \end{matrix}$$

Regula amestecurilor este generală. Ea se aplică la orice tip de amestec.

Exemple de calcul

55. 200 g soluţie 40% NaOH se amestecă cu 100 g soluţie 10% NaOH. Care va fi concentraţia soluţiei după amestecare?

Rezolvare. Soluţia 1. Cantitatea de soluţie $= 200 + 100 = 300$ g.

$$\frac{200 \text{ g soluţie} \mid 40 \text{ g NaOH}}{\mid 100 \text{ g soluţie}} = 80 \text{ g NaOH.}$$

Cantitatea de NaOH $= 80 + 10 = 90$ g NaOH.

$$c_{am} = \frac{90 \text{ g NaOH}}{300 \text{ g soluţie}} \times 100 = 30 \text{ g NaOH/100 g soluţie.}$$

Soluţia 2. $c_{am} = \dfrac{200 \times 40 + 100 \times 10}{200 + 100} = 30$ gNaOH/100 g soluţie.

56. Cîţi mililitri soluţie 6 M KOH sînt necesari pentru a prepara 25 ml soluţie 3 M?

Rezolvare. $\dfrac{25 \text{ ml soluţie} \mid 3 \text{ moli KOH}}{\mid 1000 \text{ ml soluţie}} = 0{,}075$ mol KOH

$$\frac{0{,}075 \text{ moli KOH} \mid 1000 \text{ ml soluţie 6 } M}{\mid 6 \text{ moli KOH}} = 12{,}5 \text{ ml soluţie 6 } M.$$

57. O soluție de hidroxid de sodiu are concentrația de 15%. Cîte grame de NaOH trebuie dizolvate în 60 g soluție pentru ca să crească concentrația la 20%?

Rezolvare. $\dfrac{60 \text{ g soluție} \mid 15 \text{ g NaOH}}{\mid 100 \text{ g soluție}} = 9 \text{ g NaOH}$

Se notează cu x cantitatea de NaOH adăugată soluției 15% NaOH. Deci:

$$\frac{(9 + x)100}{20} = (45 + 5x) \text{ g soluție 20\% NaOH.}$$

Din bilanțul material rezultă: $45 + 5x = 60 + x$; $x = 3{,}75$ g NaOH.

58. Se amestecă 500 g soluție H_2SO_4 care conține 0,1 moli H_2SO_4 cu 1000 g soluție 5% H_2SO_4. Ce concentrație procentuală va avea soluția obținută?

Rezolvare. Cantitatea de soluție: $500 + 1000 = 1500$ g

Cantitatea de H_2SO_4: $0{,}1 \times 98 + 50 = 59{,}8$ g

$$\frac{59{,}8 \text{ g } H_2SO_4}{1500 \text{ g soluție}} \times 100 = 3{,}99 \text{ g } H_2SO_4/100 \text{ g soluție.}$$

59. Se amestecă 105 g soluție 10% H_2SO_4 ($\rho = 1{,}05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$) cu 0,5 l soluție 0,5 *M* H_2SO_4 și cu 400 ml soluție 0,1 *N* H_2SO_4. Se cere normalitatea soluției obținute.

Rezolvare. Volumul soluției: $\dfrac{105}{1{,}05} + 500 + 400 = 1000$ ml.

$$\frac{105 \text{ g soluție} \mid 10 \text{ g } H_2SO_4}{\mid 100 \text{ g soluție}} = 10{,}5 \text{ g } H_2SO_4$$

$$\frac{500 \text{ ml soluție} \mid 0{,}5 \text{ moli } H_2SO_4 \mid 98 \text{ g } H_2SO_4}{\mid 1000 \text{ ml soluție} \mid 1 \text{ mol } H_2SO_4} = 24{,}5 \text{ g } H_2SO_4.$$

$$\frac{400 \text{ ml soluție} \mid 0{,}1 \text{ } E \text{ } H_2SO_4 \mid 49 \text{ g } H_2SO_4}{\mid 1000 \text{ ml soluție} \mid 1 \text{ } E \text{ } H_2SO_4} = 1{,}96 \text{ g } H_2SO_4.$$

Cantitatea de H_2SO_4: $10{,}5 + 24{,}5 + 1{,}96 = 36{,}96$ g H_2SO_4.

$$\frac{36{,}96 \text{ g } H_2SO_4 \mid 1 \text{ } E \text{ } H_2SO_4}{1 \text{ l soluție} \mid 49 \text{ g } H_2SO_4} = 0{,}754 \text{ } E_{H_2SO_4}/\text{l soluție sau } 0{,}754 \text{ } N.$$

60. Care este raportul de masă în care trebuie amestecată o soluţie 40% NaOH cu apa, pentru ca după amestecare, concentraţia ei să scadă la jumătate?

Rezolvare.

$$\begin{matrix} 40\% \\ \\ 0\% \end{matrix} \Big\rangle 20\% \begin{matrix} \nearrow \text{20 g soluţie} \\ \\ \searrow 40-20=20 \text{ g } H_2O \end{matrix}$$

Raportul de amestecare: $m_{H_2O}/m_{soluţie} = 20\ g/20\ g = 1:1$.

61. În ce cantităţi trebuie amestecate soluţiile de 15% H_2SO_4 şi 60% H_2SO_4 pentru a obţine 180 g H_2SO_4 de concentraţie 30%?

Rezolvare. Soluţia 1. $c_{am} = \dfrac{c_1m_1 + c_2m_2}{m_1 + m_2}$; $30 = \dfrac{15\ m_1 + 60m_2}{180}$

Se formează sistemul de ecuaţii:

$$\begin{cases} 15\ m_1 + 60\ m_2 = 5400 \\ m_1 + \quad m_2 = \quad 180 \end{cases}$$

Rezultă: $m_1 = 120$ g soluţie 15%, $m_2 = 60$ g soluţie 60%.

Soluţia 2.

$$\begin{matrix} 60\% \\ \\ 15\% \end{matrix} \Big\rangle 30\% \begin{matrix} \nearrow 30-15=15 \text{ g soluţie } 60\% \\ \\ \searrow 60-30=30 \text{ g soluţie } 15\% \end{matrix}$$

$30 + 15 = 45$ g soluţie 30%

$m_1/180 = 30/(30+15)$; $m_1 = 120$ g soluţie 15%;

$m_2 = 180 - 120 = 60$ g soluţie 60%.

1.6.3. Reacţii între soluţii. Principiul echivalenţei

Calculele stoechiometrice aplicate reacţiilor chimice care au loc în soluţie presupun luarea în considerare a concentraţiei soluţiilor.

În cazul soluţiilor normale, calculele pot fi simplificate prin aplicarea *principiului echivalenţei* conform căruia, volumele (V) soluţiilor a două substanţe chimice care reacţionează între ele sînt invers proporţionale cu normalităţile lor (N):

$$V_1/V_2 = N_2/N_1 \qquad (1.34)$$

Exemple de calcul

62. Fosfatul trisodic Na_3PO_4, folosit la dedurizarea apei pentru cazanele cu abur se obţine prin neutralizarea acidului fosforic cu hidroxid de sodiu. Să se calculeze:

1. Cantitatea de soluţie 0,6 *M* NaOH necesară pentru a neutraliza 50 ml soluţie 0,4 *M* H_3PO_4.

2. Cantitatea de sare formată în reacţie.

Rezolvare. 1. Soluţia 1. $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$

$$\frac{50 \text{ ml soluţie } H_3PO_4}{} \left| \frac{0{,}4 \text{ mol } H_3PO_4}{1000 \text{ ml soluţie } H_3PO_4} \right| \frac{3 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_3PO_4}$$

$$\left| \frac{1000 \text{ ml soluţie 0,6 } M}{0{,}6 \text{ mol NaOH}} \right. = 100 \text{ ml soluţie 0,6 } M \text{ NaOH.}$$

Soluţia 2. Se transformă molarităţile în normalităţi:

$$\frac{0{,}4 \text{ mol } H_3PO_4}{1000 \text{ ml soluţie } H_3PO_4} \left| \frac{3 \ E \ H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \right. = 1{,}2 \ E \ H_3PO_4/1000 \text{ ml soluţie}$$

sau 1,2 *N*.

$$\frac{0{,}6 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml soluţie NaOH}} \left| \frac{1 \ E \ \text{NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right. = 0{,}6 \ E \ \text{NaOH}/1000 \text{ ml soluţie}$$

sau 0,6 *N*.

Conform principiului echivalenţei: $\frac{1{,}2}{0{,}6} = \frac{x}{50}$; $x = 100$ ml soluţie 0,6 *M* NaOH.

2. $$\frac{50 \text{ ml soluţie } H_3PO_4}{} \left| \frac{1{,}2 \ E \ H_3PO_4}{1000 \text{ ml soluţie } H_3PO_4} \right| \frac{1 \ E \ Na_3PO_4}{1 \ E \ H_3PO_4}$$

$$\frac{1 \text{ mol } Na_3PO_4}{3 \ E \ Na_3PO_4} \left| \frac{164 \text{ g } Na_3PO_4}{1 \text{ mol } Na_3PO_4} \right. = 3{,}28 \text{ g } Na_3PO_4.$$

63. Cîţi litri de soluţie 2 *N* NH_4OH sînt necesari pentru a neutraliza 1 l soluţie 0,5 *N* H_2SO_4?

Rezolvare. $V_1/V_2 = N_2/N_1$; $V_{NH_4OH} = 0{,}5/2 = 0{,}25$ l.

1.6.4. Calcularea parametrilor fizici medii ai amestecului

Parametrii fizici, pentru amestecuri de substanţe, care sînt mărimi aditive ca de exemplu masa moleculară, căldura specifică,

entalpia, puterea calorică etc., pot fi calculaţi ca medie ponderată a valorilor individuale ale componentelor. Relaţiile de calcul sînt de forma :

$$X_{am} = \sum_{i=1}^{n} y_i X_i \qquad (1.35)$$

unde X_{am} este valoarea medie a parametrului fizic al amestecului, X_i este valoarea parametrului fizic a componentei i din amestec, iar y_i este ponderea componentei i în amestec, exprimată de la caz la caz, în fracţii gravimetrice, fracţii molare sau fracţii volumetrice.

Condiţia care se impune este ca *să nu existe modificări de volum la amestecare*, sau ca *modificările să fie neglijabile.*

Exemple de calcul

64. Să se calculeze masa moleculară medie a aerului cunoscînd compoziţia sa volumetrică : 78,13% N_2, 20,90% O_2, 0,94% Ar şi 0,03% CO_2.

Rezolvare. $M_{aer} = 0{,}209 \times 32 + 0{,}7813 \times 28{,}01 + 0{,}0094 \times$
$\times 39{,}95 + 0{,}0003 \times 44{,}01 = 28{,}96$ u.

65. Densitatea alcoolului etilic măsurată la 15°C este 0,7936 $g \cdot ml^{-1}$, iar a apei este 0,991 $g \cdot ml^{-1}$. Soluţia care conţine 83,43% (de masă) alcool etilic are densitatea $\rho_{15} = 0{,}8397\ g \cdot ml^{-1}$. Se cere să se calculeze contracţia de volum care însoţeşte formarea unui mililitru de soluţie.

Rezolvare. Volumul specific : $V_{sp} = 1/\rho$, $ml \cdot g^{-1}$

$$V_{sp,am} = 0{,}8343 \times \frac{1}{0{,}7936} + 0{,}1657 \times \frac{1}{0{,}991} = 1{,}2184\ ml \cdot g^{-1}$$

Volumul specific experimental : $\dfrac{1}{0{,}8397} = 1{,}1909\ ml \cdot g^{-1}$

Contracţia de volum : $\Delta V = 1{,}2184 - 1{,}1909 = 0{,}0275$ ml la 1 g soluţie.

1.7. Probleme

1. Cîte grame reprezintă : 1) 1 atg B ; 2) 0,5 kmol pentaboran B_5H_9 ; 3) 0,1 kmol borazol $B_3N_3H_6$?

R. 1) 10,8 ; 2) 31,5 ; 3) 8040.

2. Cîte grame reprezintă : 1) 0,2 milimoli aluminosilicat natural cunoscut sub numele de smaragd, cu formula moleculară $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$; 2) 2 kmol silan SiH_4?

R. 1) 0,1075 ; 2) $6{,}42 \cdot 10^4$.

3. Cîţi moli reprezintă : 1) 100 g dioxid de carbon ; 2) 0,15 kmoli antracen $C_{14}H_{10}$; 3) 384 g naftalină $C_{10}H_8$; 4) 3 atg clor ; 5) 1,12 l C_6H_6 în stare de vapori (măsuraţi în condiţii normale) ?

R. 1) 2,27 ; 2) 150 ; 3) 3 ; 4) 1,5 ; 5) 0,05.

4. Cîţi atg reprezintă : 1) 20 g brom ; 2) 5 moli brom ; 3) 0,02 moli sulf rombic, S_8 ?

R. 1) 0,25 ; 2) 10 ; 3) 0,16.

5. Cîţi kmoli conţin : 1) 114 g F_2 ; 2) 1 120,5 l C_3H_6 (în condiţii normale) ; 3) 400 g NaOH ?

R. 1) $3 \cdot 10^{-3}$; 2) $5 \cdot 10^{-2}$; 3) 10^{-2}.

6. Cîte kilograme reprezintă : 1) 5 kmoli B_2O_3 ; 2) 100 moli hidrazină N_2H_4 ?

R. 1) 348 ; 2) 3,2.

7. Cîţi moli conţin următoarele volume de gaze măsurate în condiţii normale ? 1) 1,389 m^3 CO ; 2) 78,4 l H_2 ; 3) 44,8 ml NH_3 ?

R. 1) 61,98 ; 2) 3,5 ; 3) $2 \cdot 10^{-3}$.

8. Cîţi atomi se găsesc în : 1) 3,6 g C ; 2) 112 kg Fe ; 3) 11,2 l H_2 (în condiţii normale) ?

R. 1) $1{,}8 \cdot 10^{23}$; 2) $1{,}21 \cdot 10^{27}$; 3) $6{,}02 \cdot 10^{23}$.

9. Cîte molecule sînt conţinute în : 1) 1 m^3 CH_4 şi 2) 2 l amestec echimolecular de CO şi CH_4, dacă măsurătorile se realizează în condiţii normale ?

R. 1) $2{,}68 \cdot 10^{25}$; 2) $5{,}37 \cdot 10^{22}$.

10. Să se calculeze masa absolută a : 1) atomului de carbon şi 2) a moleculei de $ZnCl_2$.

R. 1) $1{,}99 \cdot 10^{-23}$ g C $\cdot$ atom^{-1} ; 2) $2{,}26 \cdot 10^{-22}$ g $ZnCl_2 \cdot$ moleculă$^{-1}$.

11. Să se calculeze echivalentul chimic al fierului în combinaţiile sale binare cu oxigenul, cunoscînd că valenţa lui este 2, respectiv 3.

R. $E_{(FeO)} = 27{,}925$; $E_{(Fe_2O_3)} = 18{,}617$

12. Să se calculeze echivalenţii chimici ai următorilor acizi oxigenaţi ai sulfului : 1) acid sulfuros H_2SO_3 ; 2) acid sulfuric H_2SO_4 ; 3) acid pirosulfuric $H_2S_2O_7$; 4) acid monopersulfuric H_2SO_5 şi 5) acid

dipersulfuric $H_2S_2O_8$, considerînd înlocuirea totală a atomilor de hidrogen.

R. 1) 41; 2) 49; 3) 89,06; 4) 57; 5) 97,06.

13. Să se calculeze echivalentul chimic pentru: 1 alaunul de fer $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; 2) alaunul de aluminiu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$; 3) alaunul de crom $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

R. 125,75; 2) 118,55; 3) 124,80.

14. Să se calculeze echivalentul chimic pentru următoarele baze anorganice: 1) KOH; 2) $Mg(OH)_2$; 3) $Al(OH)_3$.

R. 1) 56; 2) 29,16; 3) 26.

15. Să se calculeze echivalentul chimic pentru următorii acizi organici, considerînd înlocuirea totală a atomilor de hidrogen ionizabili: 1) acid formic HCOOH; 2) acid maleic HOOC—HC=CH—COOH.

R. 1) 46; 2) 58.

16. Să se calculeze echivalentul chimic al tiosulfatului de sodiu $Na_2S_2O_3$ în reacția:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

R. 158.

17. Să se calculeze echivalentul chimic al dicromatului de potasiu $K_2Cr_2O_7$ în reacția:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O.$$

R. 49,03.

18. O cantitate de 1,96 g acid este neutralizată de 1,6 g NaOH. Echivalentul chimic al hidroxidului de sodiu este egal cu 40. Să se calculeze: 1) echivalentul chimic al acidului și 2) masa lui moleculară cunoscînd că are doi atomi de hidrogen ionizabili în moleculă.

R. 1) 49; 2) 98.

19. La dizolvarea a 16,343 g metal într-un acid se degajă 5,6 l H_2 (măsurați în condiții normale). Se cere să se calculeze masa atomică a metalului, cunoscînd că valența lui este 2.

R. 65,37.

20. O cantitate de 16,1 g dintr-un metal reacționează cu 5,6 g oxigen. Oxidul format se dizolvă în acid azotic, formînd o sare cu masa moleculară 85. Să se calculeze valența metalului.

R. 1.

21. Densitatea față de aer a unui gaz este 1,52. Să se calculeze: 1) masa moleculară a gazului; 2) masa a 1,5 m^3 gaz; 3) numărul de molecule conținute în 1,5 m^3 gaz.

R. 1) 44 u; 2) 2,95 kg; 3) $4 \cdot 10^{25}$ molecule.

22. Să se calculeze masele moleculare ale primilor doi termeni din seria omoloagă a cicloalcanilor, cunoscînd următoarele valori ale densității în raport cu hidrogenul : 1) $d_{C_3H_6} = 21$; 2) $d_{C_4H_8} = 28$.

R. 1) 42 ; 2) 56.

23. Densitatea față de aer a gazului de iluminat este 0,4. Câți kmoli se găsesc în 0,5 m^3 gaz măsurat în condiții normale? Cîte kilograme reprezintă?

R. 0,0223 kmoli ; 0,26 kg.

24. O substanță chimică folosită ca antidetonant pentru benzine conține 29,703% C ; 6,188% H și 64,109% Pb. Să se stabilească formula moleculară a substanței, cunoscînd că masa moleculară este egală cu 323,2 u. Să se denumească substanța. În combinația respectivă plumbul are valența 4.

R. $C_8H_{20}Pb$ sau $(C_2H_5)_4Pb$, tetraetil plumb.

25. Prin descompunerea a 3,2 g dintr-o substanță se obțin 0,05 moli N_2 și 1,8 g H_2O. Știind că masa moleculară a substanței este 64 u se cere să se calculeze : 1) formula brută ; 2) formula moleculară. Să se denumească substanța știind că este o sare de amoniu.

R. 1) NH_2O ; 2) $N_2H_4O_2$; NH_4NO_2, azotit de amoniu.

26. Prin descompunerea termică a 100 g substanță organică se obține : 48,89 g CO_2 ; 31,11 g CO și 20 g H_2O. Se cere : 1) formula moleculară și formula structurală a compusului organic, cunoscînd că este un acid cu masa moleculară egală cu 90 u ; 2) cantitatea în grame de soluție NaOH de concentrație 20% necesară pentru a absorbi tot oxidul de carbon din amestecul gazos, în condițiile formării formiatului de sodiu, HCOONa ; 3) cantitatea de calcar $CaCO_3$, cu 20% steril, care, prin descompunere să formeze aceeași cantitate de CO_2 ca cea dată în enunțul problemei.

R. 1) $C_2H_4O_2$, HOOC—COOH ; 2) 222,2 g ; 3) 138,86 g.

27. Se consideră următoarele substanțe folosite la fabricarea propelanților pentru rachete : 1) perclorat de amoniu, NH_4ClO_4 ; 2) trinitrat de celuloză $[-C_6H_7O_2(ONO_2)_3-]_n$. Să se calculeze formulele specifice.

R. 1) $N_{8,51}H_{34,05}Cl_{8,51}O_{34,04}$; 2) $C_{20,20}H_{23,56}N_{10,10}O_{37,04}$.

28. Să se stabilească compoziția în procente în greutate și în rapoarte de masă a următoarelor substanțe folosite ca oxidanți la obținerea propelanților : 1) oxid de difluor F_2O ; 2) perclorat de litiu, $LiClO_4$.

R. 1) 70,37% F, 29,63% O ; F : O = 19 : 8 ; 2) 6,52% Li, 33,32% Cl, 60,16% O ; Li : Cl : O = 6,94 : 35,45 : 64.

29. Care din următoarele minereuri este cel mai bogat și cel mai sărac în sulf : 1) pirita FeS_2 ; 2) calcopirita $FeCuS_2$; 3) galena

PbS; 4) blenda ZnS; 5) barita $BaSO_4$; 6) ghipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 7) anhidrita $CaSO_4$?

R. 1) 53,45% S; 2) 34,90% S; 3) 13,40% S; 4) 32,90%S; 5) 13,74% S; 6) 18,62% S; 7) 23,55% S; FeS_2, cel mai bogat în sulf; PbS, cel mai sărac în sulf.

30. Prin prăjirea piritei FeS_2 și a blendei ZnS se obțin SO_2 și oxidul metalic. Se cer:

1. Ecuațiile chimice ale reacțiilor de ardere.

2. Consumul din cele două minereuri necesar în ambele reacții pentru a obține 1 $m^3 SO_2$, măsurat în condiții normale, presupunînd absența impurităților.

3. Cantitatea de aluminiu necesară în procedeul aluminotermic pentru a reduce oxidul de fer format, presupunînd că randamentul reacției este 90%. Să se scrie reacția de reducere care are loc.

R. 1) $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$; $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$; 2) 2,68 kg FeS_2; 4,36 kg ZnS; 3) $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$; 0,67 kg.

31. Să se stabilească formulele brute și moleculare pentru substanțele chimice cu următoarea compoziție chimică:

1) 52,17% C, 13,04% H, 34,79% O, $M = 46$ u.

2) C : N : H = 6 : 7 : 2 (rapoarte de masă); $M = 60$ u.

3) N : O = 7 : 16 (rapoarte de masă); $M = 92$ u.

R. 1) C_2H_6O, C_2H_5OH; 2) CH_4N, $C_2H_8N_2$; 3) NO_2, N_2O_4.

32. Să se stabilească: 1) formula brută; 2) formula moleculară și 3) formula specifică pentru combinația chimică care conține C : H : O = 15 : 2 : 8, știind că este un polimer cu gradul de polimerizare 1020 și că masa moleculară a unității structurale este 100 u.

R. 1) $C_5H_8O_2$; 2) $(C_5H_8O_2)_{1020}$; 3) $C_{50}H_{80}O_{20}$.

33. Clorura cromică anhidră este o substanță cristalină de culoare roșie-violetă. Hidrații clorurii de crom au culori diferite, după numărul moleculelor de apă, legate complex, astfel:

1) $[Cr(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$; clorura tetra aquo dicloro-cromică, verde închis

2) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ clorura penta aquo clorocromică, verde deschis

3) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ clorura hexa aquo cromică, violet

4) $CrCl_3$ clorura cromică, roșu-violet

Se cere să se calculeze compoziţia exprimată în procente de masă de clor, crom, apă legată complex şi apă de cristalizare.

R. 1) 22,52% Cr; 30,71% Cl, 31,18% H_2O legată complex, 15,59% H_2O de cristalizare; 2) 19,52% Cr, 39,93% Cl, 33,79% H_2O legată complex, 6,76% H_2O de cristalizare; 3) 19,52% Cr, 39,93% Cl, 40,55% H_2O legată complex; 4) 32,84% Cr, 67,16% Cl.

34. Să se indice care din substanţele următoare sînt oxidanţi: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HI, H_2SO_4, $KClO_3$, HCl, NH_3, CH_2O, PbO_2, H_2O_2, $SnCl_2$.

R. $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2SO_4, $KClO_3$, PbO_2, H_2O_2.

35. Să se indice care din schemele următoare corespund proceselor de oxidare: 1) $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$; 2) $O^{2-} \rightarrow O^0$; 4) $Fe \rightarrow Fe^{2+}$; 4) $I^{1-} \rightarrow I^0$; 5) $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$; 6) $N^{5+} \rightarrow N^{2+}$; 7) $S^{2-} \rightarrow S^{6+}$; 8) $S^{2-} \rightarrow S^{4+}$; 9) $As^{3+} \rightarrow As^{5+}$.

R. 2, 3, 4, 7, 8, 9.

36. Să se indice care din schemele următoare corespund reacţiilor de reducere: 1) $H^+ \rightarrow H^0$; 2) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; 3) $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{6+}$; 4) $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+}$; 5) $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$; 6) $S^{2-} \rightarrow S^0$.

R. 1, 4, 5.

37. Scrieţi numerele de oxidare pentru toate elementele din următoarele substanţe, care reacţionează conform ecuaţiilor chimice:

1) $As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$;

2) $Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow Ag + H_2O + O_2$ şi stabiliţi coeficienţii stoechiometrici.

R. 1) As_2S_3, HNO_3, H_2O, H_3AsO_4, H_2SO_4, NO

N.O $+3\ -2$ $+1+5-2$ $+1-2$ $+1\ +5-2$ $+1\ +6-2$ $+2-2$

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

2) Ag_2O, H_2O_2, Ag, H_2O, O_2

N.O $+1-2$ $+1-1$ 0 $+1-2$ 0

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

38. Permanganatul de potasiu $KMnO_4$ se foloseşte în tehnică la tratarea apelor industriale, care conţin cantităţi mari de H_2S. Se cere:

1. Să se stabilească coeficienţii stoechiometrici pentru reacţia redox care are loc:

$$KMnO_4 + H_2S \rightarrow S + KOH + MnO_2 + H_2O$$

2. Să se stabilească coeficienţii stoechiometrici pentru reacţia folosită la etalonarea soluţiei de permanganat de potasiu cu acid oxalic :

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + (COOH)_2 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + CO_2$$

R. 1) $2KMnO_4 + 3H_2S = 3S + 2KOH + 2MnO_2 + 2H_2O$;

2) $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5(COOH)_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2$

39. Să se discute procesul redox care are loc la dizolvarea cuprului în acid azotic concentrat şi să se stabilească coeficienţii stoechiometrici ai ecuaţiei :

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

R. $Cu^0 \xrightarrow{-2e} Cu^{2+}$, oxidare; $N^{5+} \xrightarrow{+3e} N^{2+}$, reducere

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

40. Unul din propelanţii folosiţi pentru rachete este format din trietilamină şi acid azotic. Să se stabilească coeficienţii stoechiometrici ai reacţiei care are loc între componentele propelantului :

$$(C_2H_5)_3N + HNO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O + NO_2 + N_2$$

R. $(C_2H_5)_3N + 39HNO_3 = 6CO_2 + 27H_2O + 39NO_2 + 0{,}5\ N_2$.

41. Ca propelant pentru rachete s-au experimentat următoarele amestecuri : 1) oxid de difluor şi amoniac ; 2) perclorat de amoniu şi polimetacrilat de metil cu formula brută $C_5H_8O_2$. Cunoscînd că reacţiile dintre componentele propelanţilor decurg după schemele :

$$F_2O + NH_3 \rightarrow HF + N_2 + H_2O \qquad (1)$$

$$NH_4ClO_4 + (-C_5H_8O_2-)_n \rightarrow N_2 + HCl + H_2O + CO_2 \qquad (2)$$

să se stabilească coeficienţii stoechiometrici.

R. 1) $F_2O + 4/3NH_3 = 2HF + 2/3N_2 + H_2O$.

2) $24\ n\ NH_4ClO_4 + 5(-C_5H_8O_2-)_n = 56\ n\ H_2O + 12\ n\ N_2 + 24\ n\ HCl + 25\ n\ CO_2$.

42. Un propelant solid pentru rachete este format din perclorat de amoniu şi polietilenă cu formula brută CH_2. Să se stabilească coeficienţii stoechiometrici ai ecuaţiei care are loc între componentele propelantului :

$$(-CH_2-)_n + NH_4ClO_4 \rightarrow H_2O + N_2 + HCl + CO_2$$

R. $12\ n\ NH_4ClO_4 + 10(-CH_2-)_n = 28\ n\ H_2O + 10\ n\ CO_2 + 6\ n\ N_2 + 12\ n\ HCl$.

43 La tratarea apelor de alimentare a cazanelor de abur în scopul dezoxigenării poate fi utilizat și ditionitul de sodiu $Na_2S_2O_4$, care se oxidează în mediul alcalin conform ecuației :

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Se cere : 1. Să se stabilească coeficienții ecuației chimice.
2. Să se calculeze echivalentul gram al ditionitului de sodiu, pentru această reacție.

3. Să se calculeze cantitatea de ditionit de sodiu necesară pentru eliminarea unui gram de oxigen din apă.

R. 1) $2\ Na_2S_2O_4 + 3O_2 + 4NaOH = 4Na_2SO_4 + 2H_2O$;
2) 29,02 g ; 3) 3,6275 g.

44. Una din combinațiile organice conținînd doi atomi de bor a fost obținută pornind de la dibor tetraclorură B_2Cl_4, conform următoarelor reacții chimice :

$$B_2Cl_4 + H_2C = CH_2 \rightarrow Cl_2B - H_2C - CH_2 - BCl_2$$

$$Cl_2B - H_2C - CH_2 - BCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2B - CH_2 - CH_2 - B(CH_3)_2 + 2ZnCl_2.$$

Să se calculeze cantitatea de produs final care se obține pornind de la 16,34 kg B_2Cl_4, dacă randamentul primei reacții este 90%, iar a celei de a doua reacții este 95%.

R. 9,371 kg.

45. În reacția cu fluorul a 2,76 g dintr-un boran s-au obținut 0,6 moli HF și 13,56 g trifluorură de bor, BF_3. Se cere :

1. Să se stabilească formula moleculară a boranului, cunoscînd că are masa moleculară egală cu 27,6 u.
2. Să se scrie reacția chimică și să se discute procesul redox.
3. Să se calculeze cantitatea de fluor necesară în reacție.

R. 1) B_2H_6 ; 2) $B_2H_6 + 6F_2 = 6HF + 2BF_3$;

$$6\ H^{1-} \xrightarrow{-12e} 6\ H^{1+},\ \text{oxidare} ;\quad F_2^0 \xrightarrow{+2e} 2F^{1-},\ \text{reducere} ;$$

3) 22,8 g.

46. Negrul de fum, auxiliar important pentru fabricarea anvelopelor de cauciuc se poate obține prin arderea cu deficit de aer a metanului, conform ecuației chimice :

$$CH_4 + O_2 = C + 2H_2O$$

Să se calculeze volumele de metan și de aer (21% volume oxigen), necesare obținerii a 1,2 kg C.

R. 2,241 m^3 (*c.n*) CH_4 ; 10,67 m^3 (*c.n*) aer.

47. Se dă 150 kg amestec format din CO, CO_2 și N_2. Prin absorbția oxidului de carbon în NaOH se formează 100 kg formiat de sodiu. Prin tratarea amestecului cu NH_3 gazos rezultă 100 kg uree. Se cere:

1. Compoziţia amestecului gazos în procente de masă și în procente molare.

2. Să se scrie ecuaţiile chimice pentru procesele care au loc.

3. Să se calculeze volumul măsurat în condiţii normale de hidrogen necesar obţinerii NH_3 folosit în sinteză.

R. 1) 27,45% CO, 48,89% CO_2, 23,66% N_2; 33,39% CO, 37,84% CO_2, 28,77% N_2 (procente molare); 2) $CO + NaOH = HCOONa$; $CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$; 3) 112,06 m^3 H_2 (*c.n*).

48. Hidroliza carburii de aluminiu Al_4C_3 decurge conform ecuației chimice:

$$Al_4C_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + CH_4.$$

Se cere: 1. Să se stabilească coeficienţii stoechiometrici ai ecuației.

2. Să se calculeze ce cantitate în grame de $Al(OH)_3$ și de CH_4 se obține din 2 g Al_4C_3.

3. Ce volum ocupă în condiţii normale cantitatea de CH_4 calculată la punctul 2.

R. 1) $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$; 2) 4,33 g $Al(OH)_3$ 0,66 g CH_4; 3) 0,924 l.

49. Un minereu are formula moleculară $Ca[Si_2Al_2O_8]$. Se cere:

1. Compoziţia exprimată în procente de masă de CaO, SiO_2 și Al_2O_3.

2. Numărul de molecule conţinute în 1,12 l CO_2.

3. Volumul mediu ocupat de molecula de CaO ($\rho = 3{,}4\ g \cdot ml^{-1}$).

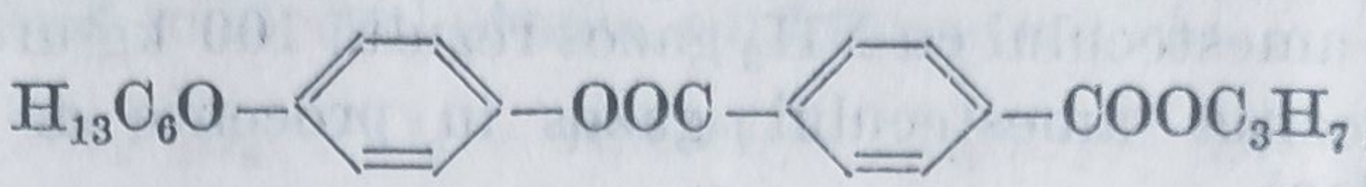
R. 1) 20,16% CaO, 43,19% SiO_2, 36,65% Al_2O_3; 2) $3{,}01 \cdot 10^{22}$ molecule; 3) $2{,}73 \cdot 10^{-23}$ ml.

50. Emailurile antiacide sînt materiale sticloase aplicate pe suprafeţele metalice în scopul protecţiei anticorozive. Se dă următoarea compoziţie a amestecului de topit, folosit la fabricarea unui email pentru oţel: 50% nisip de cuarţ SiO_2, 22,7% carbonat de sodiu $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, 18,0% borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 1% oxid de cobalt CoO și 8,3% caolin $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. Se cere să se exprime compoziţia emailului în fracţii molare.

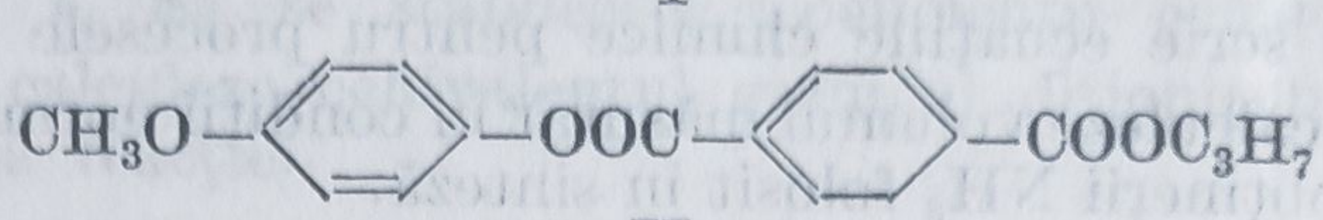
R. 0,8337 SiO_2, 0,0793 $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, 0,0473 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 0,0134 CoO, 0,0263 $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$.

51. Un amestec de cristale lichide nematice cu utilizări pentru ecrane plate și comutatoare electrooptice cu împrăștiere dinamică

a luminii are următoarea compoziţie exprimată în procente molare: 67% substanţă I şi 33% substanţă II cu formulele:



I



II

Se cere: 1. Să se exprime compoziţia amestecului în procente de masă.

2. Să se calculeze masa moleculară medie a amestecului.

3. Să se calculeze numărul de moli substanţă II şi de amestec iniţial prin a căror amestecare să se obţină 100 moli amestec echimolecular.

R. 1) 71,29% I, 28,71% II; 2) 360,9; 3) 74,63 moli amestec şi 25,37 moli substanţă II.

52. Două amestecuri brute pentru clincher de ciment Portland conţin 80% $CaCO_3$ (amestec I) şi 70% $CaCO_3$ (amestec II). În ce raport de masă m_1/m_2 trebuie amestecate pentru ca în final să se obţină concentraţia de 72% $CaCO_3$?

R. 1/4.

53. Două recipiente conţin 0,2 kmoli O_2 la presiunea de 4 bar şi respectiv 0,1 kmoli N_2 la presiunea de 0,5 bar. Ambele gaze se găsesc la temperatura de 127°C. Recipientele se leagă printr-o conductă prevăzută cu robinet. După deschiderea robinetului, gazele se amestecă şi se uniformizează. Să se calculeze volumul şi presiunea amestecului, considerînd comportarea ideală a gazelor.

R. 8,314 m^3; 1,2 bar.

54. Se amestecă 5 l azot cu presiunea de 760 torr cu 3 l oxigen cu presiunea de 640 torr şi cu 7 l bioxid de carbon cu presiunea de 800 torr. Volumul amestecului este 8 l. Considerînd comportarea ideală a gazelor să se calculeze:

1. Presiunile parţiale ale gazelor componente.

2. Presiunea totală a amestecului.

R. 1) $p_{N_2} = 475$ torr; $p_{O_2} = 240$ torr, $p_{CO_2} = 700$ torr; 2) 1415 torr.

55. O probă de oxigen este colectată deasupra apei într-un tub cilindric, introdus într-un vas cu apă. În interiorul tubului se găseşte oxigen şi vapori de apă. La temperatura de 25°C şi presiunea de 740 mm Hg, volumul amestecului gazos este 200 ml. Cunoscînd că presiunea de vapori a apei la 25°C este egală cu 23,5 mm Hg se cere:

1. Presiunea parţială a oxigenului;

2. Volumul parţial al oxigenului în condiţii normale de presiune şi temperatură.

R. 1) 716,5 mm Hg; 2) 172,73 ml.

56. Ce cantitate în grame de acid oxalic $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ este necesară pentru a prepara 250 ml soluţie de concentraţie: 1) 25% ($\rho = 1{,}1\ g \cdot ml^{-1}$); 2) 0,1 *M*; 3) 2 *N*?

R. 1) 68,75; 2) 3,15; 3) 31,5.

57. Se prepară 500 ml soluţie 0,5 *M* fosfat disodic prin dizolvarea în apă a substanţei exact cîntărite. Se cere să se calculeze:

1. Cantitatea de fosfat $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ necesară.

2. Concentraţia finală molară şi titrul soluţiei după amestecarea celor 500 ml soluţie 0,5 *M* cu 500 ml soluţie care conţine 17,90 g fosfat disodic.

R. 1) 89,5 g; 2) 0,33 *M*; 3) 0,1074 $g \cdot ml^{-1}$.

58. O soluţie alcoolică de KOH conţine 0,112 g substanţă dizolvată în 100 ml soluţie. Se cere să se calculeze:

1. Normalitatea şi titrul soluţiei.

2. Cantitatea de apă care trebuie adăugată la cei 100 ml soluţie pentru ca titrul să scadă la o pătrime.

R. 1) 0,02 *N*; $1{,}12 \cdot 10^{-3}\ g \cdot ml^{-1}$; 2) 300 ml.

59. Pentru a se obţine 2 l soluţie NaOH 18% ($\rho = 1{,}2\ g \cdot ml^{-1}$) se amestecă soluţia I de 40% NaOH ($\rho = 1{,}4\ g \cdot ml^{-1}$) cu soluţia II de 5% NaOH ($\rho = 1{,}1067\ g \cdot ml^{-1}$). Să se calculeze proporţiile în grame şi în mililitri în care se amestecă cele două soluţii.

R. 891,43 g I, 1508,58 g II; 636,74 ml I, 1363,26 ml II.

60. Se amestecă 110 g soluţie 0,18% $Ca(OH)_2$ cu densitatea $\rho = 1{,}1\ g \cdot ml^{-1}$ cu 0,1 l soluţie 0,05 *M* $Ca(OH)_2$ şi 0,8 l soluţie 0,01 *N* $Ca(OH)_2$. Să se calculeze molaritatea şi normalitatea soluţiei obţinute.

R. 0,0118 *M*, 0,0236 *N*.

61. Se prepară 300 g soluţie 20% $AgNO_3$. Se cere să se calculeze:

1. Cantitatea de $AgNO_3$ necesară.

2. Cantitatea în grame de apă necesară pentru a dilua soluţia la 12% concentraţie.

3. Cantitatea în grame de $AgNO_3$ care trebuie adăugată pentru a mări concentraţia soluţiei la 30%.

R. 1) 60 g; 2) 200 g H_2O; 3) 42,86 g $AgNO_3$.

62. Care este normalitatea unei soluţii de NaOH dacă la neutralizarea a 25 ml din această soluţie s-au folosit 15 ml soluţie H_2SO_4 cu titrul $0{,}0245\ g \cdot ml^{-1}$?

R. 0,3 *N*.

63. Se prepară o soluție 0,5 N Na_2CO_3. Se cere să se calculeze:

1. Cantitatea de Na_2CO_3 de puritate 90% care trebuie cîntărită pentru a prepara 500 ml soluție 0,5 N.

2. Cantitatea de soluție 0,5 N Na_2CO_3 necesară pentru a neutraliza 10 ml soluție acidă de concentrație 0,2 N.

R. 1) 14,7222 g; 2) 4 ml.

64. Un amestec de gaze obținut prin gazeificarea cărbunelui la presiune înaltă are următoarea compoziție exprimată în procente volumetrice: 22,2% CO, 57% H_2, 20% CH_4, 0,8% CO_2. Se cere să se calculeze:

1. Compoziția exprimată în procente de masă.

2. Masa molară a amestecului gazos.

3. Volumul a 150 g amestec gazos la presiunea de 3 at și temperatura de 150°C.

4. Masa specifică a amestecului gazos pentru aceleași condiții ca la punctul 3.

5. Puterea calorică superioară a amestecului combustibil, cunoscînd puterile calorice ale gazelor componente: $(P_{cs})_{CO} = 3018$ kcal $\cdot$ m^{-3}N, $(P_{cs})_{H_2} = 3047$ kcal $\cdot$ m^{-3}N, $(P_{cs})_{CH_4} = 9505$ kcal $\cdot$ $\cdot$ m^{-3}N. Se va considera comportarea ideală a gazelor.

R. 1) 56,98% CO, 10,45% H_2, 29,34% CH_4, 3,23% CO_2; 2) 10,91 g $\cdot$ mol^{-1}; 3) 159,10 l; 4) 0,943 g $\cdot$ l^{-1}; 5) 4307,8 kcal $\cdot$ m^{-3}N.

65. Un amestec combustibil este format din n-heptan și izooctan în cantități echimoleculare. Se cere să se calculeze valorile medii ale următoarelor caracteristici ale amestecului în stare de vapori: masa molară, căldura specifică la presiune constantă și la temperatura de 15°C, cunoscînd următoarele mărimi pentru hidrocarburile pure. $(C_p)_{C_7H_{16}} = 0{,}531$ kcal $\cdot$ kg^{-1} $\cdot$ °C^{-1} și $(C_p)_{C_8H_{18}} = 0{,}492$ kcal $\cdot$ kg^{-1} $\cdot$ °C^{-1}

R. 107 kg $\cdot$ kmol^{-1}, 0,51 kcal $\cdot$ kg^{-1} $\cdot$ °C^{-1}.

66. Se supun evaporării 20000 kg soluție NH_4NO_3 de concentrație 50%. După evaporare se obțin 10500 kg soluție cu concentrația 95%. Se cere:

1. Cantitatea de apă conținută în soluția inițială intrată în evaporator.

2. Cantitatea de apă eliminată sub formă de abur din evaporator.

R. 1) 10000 kg; 2) 9475 kg;

67. Într-un rezervor cu capacitatea de 50 dm^3 se află 14 g N_2 și 18 g H_2. Se cere:

1. Compoziția în procente molare a amestecului gazos.

2. Presiunea amestecului la temperatura de 298 K în $N \cdot m^{-2}$.
3. Densitatea amestecului gazos pentru condițiile date.

R. 1) 5% N_2; 95% H_2; 2) $4{,}85 \cdot 10^5$ $N \cdot m^{-2}$; 3) $0{,}66\ g \cdot dm^{-3}$.

68. Dintr-un amestec format din 5 kg PbS și 1,5 kg O_2 în urma reacțiilor simultane:

$$PbS + O_2 = Pb + SO_2\ (1);\quad PbS + 2O_2 = PbO_2 + SO_2\ (2)$$

se formează 3 kg Pb, 0,5 kg PbO_2 și SO_2. Să se calculeze:

1. Cantitatea de PbS în exces.
2. Cantitatea de SO_2 formată.
3. Volumul de O_2 în exces, măsurat în condiții normale.

R. 1) 1,036 kg; 2) 1,062 kg; 0,632 m^3.

2. CINETICĂ CHIMICĂ

2.1. Viteză de reacţie. Ordin de reacţie. Molecularitate

Compoziţia unui sistem de reacţie se modifică în timp, *viteza de reacţie* fiind variaţia concentraţiei substanţelor participante la reacţie în raport cu timpul. În general, orice proces chimic este un ansamblu de reacţii elementare, fiecare decurgînd cu o anumită viteză. Pentru viteza globală a procesului chimic alcătuit din reacţii elementare succesive prezintă interes numai viteza celei mai lente reacţii elementare, reacţia determinantă de viteză. În cazul reacţiilor paralele, interesează reacţia cea mai rapidă.

Pentru o reacţie scrisă în forma generală : $\Sigma \nu_i A_i = \Sigma \nu'_i A'_i$, legea vitezei de reacţie se exprimă astfel :

$$v = (-1/\nu_i)/(\mathrm{d}c_{A_i}/\mathrm{d}t) = (+1/\nu'_i)/(\mathrm{d}c_{A'_i}/\mathrm{d}t) = k\Pi c^{n_i}_{A_i} \qquad (2.1)$$

Ordinul de reacţie faţă de un reactant este exponentul său din legea vitezei de reacţie determinată experimental (de exemplu n_1). Ordinul de reacţie total este suma ordinelor de reacţie parţiale, Σn_i.

Ordinul de reacţie este o mărime formală care rezultă din măsurători de viteză de reacţie prin aplicarea unor reguli matematice simple. Ordinul de reacţie poate fi zero, un număr întreg sau un număr fracţionar.

Molecularitatea unei reacţii indică numărul de molecule care iau parte la ciocnirea eficace care produce reacţia, furnizînd astfel informaţii referitoare la mecanismul de reacţie.

Pentru multe reacţii chimice, ordinul de reacţie diferă de molecularitatea reacţiei, deşi, în general, reacţiile de ordinul 1 sînt reacţii monomoleculare, reacţiile de ordinul 2 decurg prin ciocniri bimoleculare, reacţiile de ordinul 3 — prin ciocniri trimoleculare. Astfel :
$CH_3-N=N-CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$ este o reacţie monomoleculară de ordinul 1 ;
$CH_3COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O$ este o reacţie bimoleculară de ordinul 2 ;
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ este o reacţie trimoleculară de ordinul 3 ;
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$ este o reacţie bimoleculară de ordinul aparent 1, sau pseudounu (se mai numeşte şi reacţie „pseudounimoleculară").

În cele ce urmează ne vom referi la reacţii elementare, în sisteme omogene, pentru care $n_i = \nu_i$.

Constanta de viteză de reacţie, k, este viteza specifică de reacţie şi, pentru concentraţii ale substanţelor măsurate în $mol \cdot l^{-1}$ şi timp de reacţie în s, se exprimă în unităţi diferite în funcţie de ordinul de reacţie; de exemplu:

ordin	0	1	2	3	n
$[k]$	$mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	s^{-1}	$mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$	$mol^{-2} \cdot l^2 \cdot s^{-1}$	$mol^{-(n-1)} \cdot l^{n-1} \cdot s^{-1}$

Viteza unei reacţii chimice depinde de reactivitatea substanţelor participante la reacţie, de concentraţia lor, de temperatură, presiune, de prezenţa catalizatorilor.

Pentru o reacţie de ordinul 0, viteza de reacţie nu depinde de concentraţie şi ecuaţia cinetică diferenţială este:

$$-dc_A/dt = k_0 ; \; dx/dt = k_0 \qquad (2.2)$$

După integrare:

$$a - (a - x) = k_0 t ; \; k_0 = x/t \qquad (2.3)$$

a fiind concentraţia iniţială a substanţei A la timpul $t = 0$, iar $(a - x)$ concentraţia sa la timpul t.

Timpul necesar pentru ca jumătate din cantitatea iniţială de substanţă să reacţioneze este numit *timp de înjumătăţire*:

$$t_{1/2} = a/(2\ k_0) \qquad (2.4)$$

Pentru o reacţie de ordinul 1 de forma generală $A \rightarrow P$ (P — produşi de reacţie), ca, de exemplu: $N_2O \rightarrow N_2 + 1/2\ O_2$, $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$, ecuaţia cinetică diferenţială va fi:

$$-dc_A/dt = dx/dt = k_1(a - x) \qquad (2.5)$$

După integrare:

$$k_1 = (2{,}303/t)\lg(a/(a - x)) \text{ sau } (a - x) = a \exp(-k_1 t) \qquad (2.6)$$

şi

$$t_{1/2} = \ln 2/k_1 = 0{,}693/k_1 \qquad (2.7)$$

Pentru reacţii de ordinul 2 (*cel mai frecvent întîlnite în practică*) de forma generală $2\,A \rightarrow P$, ca de exemplu: $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$, ecuaţia cinetică diferenţială va fi:

$$-dc_A/dt = k_2 c_A^2 \qquad (2.8)$$

iar ecuaţia cinetică integrată:

$$k_2 = (1/t)(1/(a - x) - 1/a) = x/(ta(a - x)) \qquad (2.9)$$

şi

$$t_{1/2} = 1/(k_2 a) \text{ ş.a.m.d.} \qquad (2.10)$$

Analog cu timpul de înjumătăţire se definesc şi alţi *timpi de fracţionare* $t_{1/3}$, $t_{5/6}$ etc., în general t_f, ca fiind timpii necesari pentru ca fracţiunea f din cantitatea iniţială de substanţă să reacţioneze.

Tabelul 2.1 conţine ecuaţiile cinetice pentru reacţiile elementare de forma A + B + C + ... → P, precum şi timpul de înjumătăţire.

În ecuaţiile vitezei de reacţie, concentraţiile substanţelor participante la reacţie se pot înlocui cu alte mărimi proporţionale ca, de exemplu: presiunea parţială a gazelor, puterea rotatorie a soluţiilor optic active, conductibilitatea soluţiilor de electroliţi, volumul soluţiilor folosite la titrare etc.

Pentru aflarea ordinului de reacţie global şi a constantei de viteză de reacţie, metoda generală constă în determinarea concentraţiei (sau a cantităţii) de substanţă reacţionată la diferite intervale de timp, concentraţiile iniţiale fiind cunoscute, apoi:

1) se calculează constanta vitezei de reacţie, folosind ecuaţia de viteză de ordinul presupus; dacă valorile obţinute sînt constante, ordinul este cel prevăzut, sau

2) se reprezintă grafic ecuaţia vitezei de reacţie după liniarizare; dacă se obţine o dreaptă, reacţia este de ordinul presupus şi din panta dreptei se calculează k, sau

3) se calculează $t_{1/2}$ folosind una din expresiile date anterior; dacă se obţin valori constante, reacţia este de ordinul presupus şi se calculează $k = f(t_{1/2})$.

Pentru determinarea ordinelor parţiale de reacţie se folosesc valorile vitezelor iniţiale de reacţie, determinate la diferite concentraţii iniţiale ale reactanţilor în raport cu care se determină ordinele parţiale de reacţie şi în prezenţa unui exces sau a unor cantităţi constante din ceilalţi reactanţi.

Exemple de calcul

1. Pentru reacţia de forma $2A \rightarrow P$ să se deducă $t_{1/3}$, $t_{9/10}$ şi $(t_{3/4} - t_{1/2})/t_{1/2}$.

Rezolvare. $k_2 = (1/t)(1/(a - x) - 1/a)$; $t = x/(k_2 a(a - x))$; pentru $x = a/3 \Rightarrow t_{1/3} = 1/(2\,k_2 a)$; pentru $x = 9\,a/10 \Rightarrow t_{9/10} = 9/(k_2 a)$ pentru $x = 3a/4 \Rightarrow t_{3/4} = 3/(k_2 a)$ şi $(t_{3/4} - t_{1/2})/t_{1/2} = 2$.

2. Pentru o reacţie de ordinul 2 deduceţi o relaţie pentru calculul timpului de fracţionare $t_{m/n}$. Calculaţi raportul a doi timpi de fracţionare $t_{m'/n'}/t_{m''/n''}$.

Rezolvare. $t_{m/n} = 1/(k_2 a)(m/n)/(1 - m/n) = 1/(k_2 a)m/(n - m)$; $t_{m'/n'} = 1/(k_2 a)(m'/n')/(1 - m'/n')$; $t_{m''/n''} = 1/(k_2 a)(m''/n'')/(1 - m''/n'')$

Deci $t_{m'/n'}/t_{m''/n''} = \dfrac{(m'/n')(1 - m''/n'')}{(m''/n'')(1 - m'/n')} = \dfrac{m'(n'' - m'')}{m''(n' - m')}$

3. Pentru reacţia de ordinul 2: $2N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)}$, la 713°C constanta de viteză de reacţie este $8{,}28 \times 10^{-5}$ $atm^{-1} \cdot s^{-1}$.

Tabelul 2.1

Ecuații cinetice pentru reacții chimice elementare A + B + ... → P*)

Ordin reacție n =	Ecuația cinetică diferențială, $+ dx/dt$ =	Ecuația cinetică integrată, $k_n t$ =	Forma linearizată a ecuației integrate	Timp de înjumătățire; $t_{1/2}$ =
0	$k_0(a-x)^0$	$a-(a-x)$	$(a-x)=a-k_0t$	$0{,}5\ a/k_0$
1/2	$k_{1/2}(a-x)^{1/2}$	$2(a^{1/2}-(a-x)^{1/2})$	$(a-x)^{1/2}=a^{1/2}-(1/2)k_{1/2}t$	$0{,}58\ a^{1/2}/k_{1/2}$
1	$k_1(a-x)^1$	$\ln(a/(a-x))$	$(a-x)^1=a\exp(-k_1t)$	$0{,}693/k_1$
2	$a=b$ $k_2(a-x)^2$	$(a-x)^{-1}-a^{-1}$	$(a-x)=a/(1+k_2ta)$	$1/(k_2a)$
	$a\neq b$ $k_2(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\ln\frac{a-x}{b-x}=\ln\frac{a}{b}+(a-b)k_2t$	$t_{1/2(A)}=\frac{1}{k_2(a-b)}\ln\left(2-\frac{b}{a}\right)$
3	$a=b=c$ $k_3(a-x)^3$	$(1/2)\ ((a-x)^{-2}-a^{-2})$	$(a-x)^{-2}=a^{-2}+2k_3t$	$(3/2)(1/(k_3\,a^2))$
	$a=c\neq b$ $k_3(a-x)^2(b-x/2)$	$\frac{-1}{a-2b}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)+\frac{1}{(a-2b)^2}\cdot\ln\frac{2b(a-x)}{a(2b-x)}$	$\ln\frac{a-x}{2b-x}-\frac{a-2b}{a-x}=\ln\frac{a}{2b}-\left(1-\frac{2b}{a}\right)+(a-2b)^2\,k_3t$	$t_{1/2(A)}=-(k_3a(a-2b))^{-1}-k_3^{-1}(a-2b)^{-2}\times\ln\left(2-\frac{a}{2b}\right)$
	$a\neq b\neq c$ $k_3(a-x)(b-x)(c-x)$	$\frac{(b-c)\ln\frac{a-x}{a}+(c-a)\ln\frac{b-x}{b}}{(a-b)(b-c)(c-a)}+\frac{+(a-b)\ln\frac{c-x}{c}}{(a-b)(b-c)(c-a)}$	$(b-c)\ln(a-x)+(c-a)\ln(b-x)+(a-b)\ln(c-x)=(b-c)\ln a+(c-a)\ln b+(a-b)\ln c+k_3t\cdot(a-b)(b-c)(c-a)$	$t_{1/2(A)}=k_3^{-1}((a-b)(b-c)(c-a))^{-1}\cdot(0{,}693(c-b)+(c-a)\ln(1-(a/2b))+(a-b)\ln(1-a/(2c)))$
n $(n\neq 1)$	$a=b=\dots$ $k_n(a-x)^n$	$(n-1)^{-1}((a-x)^{-(n-1)}-a^{-(n-1)})$	$(a-x)^{-(n-1)}=a^{-(n-1)}+(n-1)k_nt$	$(2^{n-1}-1)k_n^{-1}a^{-(n-1)}(n-1)^{-1}$

* a, b, c — concentrații inițiale pentru A, B, C; x — concentrația de substanță A reacționată la timpul t;

Calculaţi valoarea constantei de viteză în $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, considerînd că participanţii la reacţie sînt gaze ideale.

Rezolvare. Notăm k_c, k_p — constanta vitezei de reacţie în unităţi de concentraţie şi, respectiv, de presiune parţială :

$$-dc_{N_2O}/(2\,dt) = k_c \cdot c^2_{N_2O}\,;\ \text{dar}\ c_{N_2O} = p_{N_2O}/(RT)\,;\ \text{deci :}$$

$$-dp_{N_2O}/(2\,dt) = k_p \cdot p^2_{N_2O} = (k_c/(RT))p^2_{N_2O}\ \text{şi}\ k_p = k_c/(RT).$$

$$k_c = k_p \cdot RT = 6{,}68 \times 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

4. Pentru reacţia de izomerizare a *trans*-1,2-dicloretenei în *cis*-1,2-dicloretenă s-au determinat concentraţiile de izomer *trans* aflat în amestecul de reacţie la începutul reacţiei şi după 4 ; 10 ; 17 şi 26 min, obţinîndu-se valorile ($mol \cdot l^{-1}$) 1 ; 0,948 ; 0,876 ; 0,800 ; 0,710. Să se determine ordinul de reacţie. Cît timp este necesar pentru ca jumătate din cantitatea de izomer *trans* să se transforme în izomer *cis* ?

Rezolvare. Presupunem că reacţia este de ordinul 1 ; în acest caz $k_1 = (1/t)\ \ln(a/(a-x))$; $a = 1\ mol \cdot l^{-1}$;

pentru $a - x = 0{,}948 \rightarrow k_1 = 1{,}334 \times 10^{-2}\ min^{-1}$;

pentru $a - x = 0{,}876 \rightarrow k_1 = 1{,}324 \times 10^{-2}\ min^{-1}$;

pentru $a - x = 0{,}800 \rightarrow k_1 = 1{,}312 \times 10^{-2}\ min^{-1}$;

pentru $a - x = 0{,}710 \rightarrow k_1 = 1{,}317 \times 10^{-2}\ min^{-1}$.

Valoarea medie : $\bar{k}_1 = 1{,}322 \times 10^{-2}\ min^{-1}$. Constanţa valorii lui k indică o reacţie de ordinul 1 ; $t_{1/2} = 0{,}693/\bar{k}_1 = 52{,}4$ min.

5. La hidroliza zaharozei soluţie 20% în HCl 0,1 *N* la 35°C s-au obţinut următoarele rezultate :

t (min)	0	20	40	80	120	160	200	280	360	440	520
zaharoză nereacţionată (%)	100,0	94,0	87,2	74,2	64,1	55,0	46,8	34,4	25,4	19,4	14,6

Determinaţi ordinul de reacţie şi calculaţi constanta vitezei de reacţie.

Rezolvare. Presupunînd că reacţia $\underset{\text{zaharoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{HCl} \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructoză}}{C_6H_{12}O_6}$ este de ordinul 1, constanta de viteză de reacţie $k'_2 = (2{,}303/t) \cdot \lg(a/(a-x))$, se poate calcula astfel :

t (min)	20	40	80	120	160	200	280	360	440	520
$(a-x)$ (%)	18,800	17,440	14,840	12,820	11,000	9,360	6,880	5,080	3,880	2,920
$a/(a-x)$	1,063	1,146	1,347	1,560	1,818	2,136	2,907	3,937	5,154	6,849
$10^2 \lg(a/(a-x))$	2,653	5,918	12,937	19,312	25,959	32,960	46,345	59,517	71,214	83,563
$10^3\ k'_2$	3,055	3,407	3,724	3,706	3,736	3,795	3,812	3,807	3,727	3,701

Valoarea medie $\hat{k}_2' = 3{,}647 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1} = 6{,}078 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1} = 0{,}218\ \text{h}^{-1}$. Valoarea constantă obţinută pentru k_2' confirmă ordinul 1 al reacţiei. La acelaşi rezultat se ajunge dacă se reprezintă grafic $\lg(a/(a-x)) = f(t)$, adică $\lg(a/(a-x)) = k_2't/2{,}303$; din panta dreptei obţinute ($0{,}00160\ \text{min}^{-1}$) se calculează $k_2' = 2{,}303 \times panta = 3{,}685 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$.

Observaţie : *reacţia este numai aparent de ordinul 1 sau de ordinul pseudounu deoarece, în realitate, reacţia este de ordinul 2, decurgînd prin ciocniri bimoleculare* ; dar, concentraţia foarte mare a solventului (apă) în raport cu zaharoza rămîne practic constantă în timpul reacţiei şi se poate îngloba în constanta de viteză de reacţie.

Din această cauză, ecuaţia vitezei de reacţie capătă aspectul ecuaţiei cunoscute pentru o reacţie de ordinul 1.

Dacă a este concentraţia iniţială a zaharozei şi b este concentraţia iniţială a apei, atunci $b \gg a$; $b \gg x$; $b - x \equiv b$; $b - a \equiv b$ şi relaţia :

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \text{ devine } k_2 = \frac{1}{tb} \ln \frac{ab}{b(a-x)} ;$$

Notînd $k_2' = k_2 b$, obţinem $k_2' = (2{,}303/t)\ \lg(a/(a-x))$.

6. Se dă o reacţie de forma generală $A + B \rightarrow P$. Pentru concentraţii ale lui A şi B egale, fiecare, cu $0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, viteza iniţială de reacţie este $0{,}02\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dacă fiecare din concentraţiile iniţiale s-ar dubla, viteza iniţială ar creşte de 8 ori. Dacă numai concentraţia lui A s-ar dubla (concentraţia iniţială a lui B rămînînd $0{,}5\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), viteza de reacţie iniţială ar deveni $0{,}08\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \cdot \text{s}^{-1}$. Determinaţi expresia vitezei de reacţie şi ordinele de reacţie parţiale şi global.

Rezolvare. $v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B}$

$$\frac{0{,}08}{0{,}02} = \frac{k(1)^{n_A}(0{,}5)^{n_B}}{k(0{,}5)^{n_A}(0{,}5)^{n_B}} \Rightarrow n_A = 2 \text{ şi } \frac{0{,}16}{0{,}08} = \frac{k(1)^{n_A}(1)^{n_B}}{k(1)^{n_A}(0{,}5)^{n_B}} \Rightarrow n_B = 1.$$

Deci $v = kc_A^2 c_B^1$; reacţia este de ordinul 2 în raport cu A, de ordinul 1 în raport cu B şi de ordinul 3 global.

7. Expresia vitezei reacţiei $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ este $v = k_p \cdot \cdot p_{O_2}^{4/3} \cdot p_{H_2}$. Dacă iniţial există $1\ \text{l}\ H_2$, să se calculeze cantitatea teoretică de aer (20% vol. O_2 şi *c.n.*) necesar pentru ca reacţia să decurgă cu viteză maximă. (*c.n.* înseamnă condiţii normale de temperatură şi presiune, adică 0°C şi 760 mm Hg).

Rezolvare. Notînd cu V — volumul de aer necesar, presiunile parţiale ale reactanţilor vor fi : $p_{H_2} = P \cdot 1/(1+V)$ şi $p_{O_2} = P \cdot 0{,}2V/(1+V)$

$$v = k_p \left(\frac{P}{1+V}\right)\left(\frac{0{,}2\ VP}{1+V}\right)^{4/3} = \frac{aV}{(1+V)^{7/3}} ; \quad a = 0{,}2^{4/3} \cdot k_p \cdot P^{7/3}.$$

Viteza de reacţie maximă înseamnă $dv/dV = 0 \Rightarrow V = 4/31$ aer $(c.n.)$.

8. În timpul reacţiei în fază gazoasă $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ la volum şi temperatură constantă (793 K) se produce o mărire de presiune. Pentru diferiţi timpi de reacţie s-au obţinut următoarele valori pentru presiunea totală, în sistem :

t(min)	0	0,7	4	14	24
P (mm Hg)	365	400	500	610	650

Să se determine ordinul de reacţie, $t_{2/3}$ şi $t_{0,99}$.

Rezolvare. La timpul t în sistem numărul de moli pentru substanţele existente va fi, corespunzător : $1 - x$; x şi x pentru CH_3CHO, CH_4 şi CO. Notînd P_0 presiunea iniţială în sistem şi p_1, p_2, p_3 — presiunile parţiale ale celor trei componenţi, obţinem : $P_0/P = 1/(1 + x) \Rightarrow x = (P - P_0)/P_0$. Deci $p_1 = P \cdot (1-x)/(1+x)$; $p_2 = p_3 = Px/(1 + x)$; dar $p_1 + 2\,p_2 = P$ (legea lui Dalton) şi deci $p_1 = 2\,P_0 - P$. Pentru p_1 obţinem valorile :

t (min)	0	0,7	4	14	24
p_1 (mm Hg)	365	330	230	120	80

Dacă reacţia ar fi de ordinul 1, atunci $k_1 = (2{,}303/t)\lg(a/(a - x)) = (2{,}303/t)\lg(365/p_1)$. Pentru k_1 se obţin succesiv valorile : 0,144 ; 0,115 ; 0,079 ; 0,063 min^{-1}, ceea ce dovedeşte că reacţia nu este de ordinul 1.

Dacă reacţia este de ordinul 2, atunci pentru $k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)$ sau $k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{365}\right)$ se obţin valorile $4{,}15 \times 10^{-4}$; $4{,}02 \times 10^{-4}$; $3{,}99 \times 10^{-4}$; $4{,}06 \times 10^{-4}$ $(mm\ Hg)^{-1} \cdot min^{-1}$. Valoarea practic constantă obţinută pentru k_2 dovedeşte că reacţia este într-adevăr de ordinul 2 cu valoarea medie $\bar{k}_2 = 4{,}055 \times 10^{-4}$ $(mm\ Hg)^{-1} \cdot min^{-1}$. În acest caz $t_{2/3} = 2/(\bar{k}_2 \times 365) = 13{,}51$ min şi $t_{0.99} = 99/(\bar{k}_2 \times 365) = 668{,}88$ min.

2.2. Variaţia vitezei de reacţie cu temperatura. Coeficient de temperatură. Ecuaţia lui Arrhenius. Parametri de activare

Viteza reacţiilor chimice creşte odată cu mărirea temperaturii. S-a observat că, în general, viteza multor reacţii chimice la temperatura obişnuită este aproximativ dublată la o creştere a temperaturii

cu 10°C. Raportul $k_{t+10}/k_t \in (1{,}5\ ;\ 4)$ se numește *coeficient de temperatură* (γ); k_t și k_{t+10} sînt valorile constantei vitezei de reacție la t°C și, respectiv, $(t + 10)$°C. Conform *relației lui van't Hoff*:

$$k_{t_2} = k_{t_1} \gamma^{(t_2 - t_1)/10} \tag{2.11}$$

Energia de activare (E_a) este energia cinetică minimă pe care trebuie să o posede moleculele care se ciocnesc pentru ca ciocnirea să fie eficace și să conducă la reacția chimică. Dacă intervalul de temperatură nu este prea mare, astfel încît E_a să nu varieze cu temperatura, *dependența constantei de viteză de reacție* (și, implicit, a vitezei de reacție) *de temperatură se exprimă prin ecuația empirică propusă de Arrhenius*:

$$k = A e^{-E_a/(RT)} \text{ sau } k = A \exp(-E_a/(RT)) \text{ sau } \lg k = \lg A - E_a/(2{,}303\ RT) \tag{2.12}$$

A este un *factor preexponențial*, caracteristic fiecărei reacții și depinzînd de frecvența ciocnirilor moleculelor. Pentru valori $E_a < 10$ kcal · mol^{-1}, reacțiile decurg cu viteze foarte mari, pentru $E_a > 70$ kcal · mol^{-1}, viteza de reacție este aproape zero.

Parametrii A și E_a se pot determina, analitic sau grafic, pentru o anumită reacție, măsurînd k la două (sau mai multe) temperaturi. *Analitic*:

$$E_a = 2{,}303\ RT_1T_2(\lg (k_2/k_1))/(T_2 - T_1) \tag{2.13}$$

$$\lg A = \lg k_1 + E_a/(2{,}303\ RT_1) \tag{2.14}$$

Grafic: se reprezintă $\lg k = f(1/T)$; panta dreptei obținute este egală cu $-E_a/(2{,}303\ R)$, iar ordonata la origine cu $\lg A$.

Dacă se reprezintă sub formă de diagramă (fig. 2.1), variația de energie care însoțește o reacție chimică, se observă că energia de activare a reacției inverse ($E_{a,i}$) diferă de energia de activare a reacției directe ($E_{a,d}$) prin diferența dintre entalpiile reactanților și ale produșilor de reacție, diferență care reprezintă tocmai entalpia de reacție, ΔH_r.

Conform *teoriei stării de tranziție* (numită și teoria complexului activat), o reacție decurge astfel:

reactanți $\overset{K^{\neq}}{\rightleftharpoons}$ stare de tranziție $\rightarrow$ produși de reacție, iar constanta de viteză de reacție se calculează cu ajutorul mecanicii statistice și al mecanicii cuantice, obținîndu-se, pentru reacții de ordinul 1, relația:

$$k = (\kappa/h) T \exp(\Delta S^{\neq}/R) \exp(-\Delta H^{\neq}/(RT)) \tag{2.15}$$

unde κ este constanta lui Boltzmann, h este constanta lui Planck,

$\Delta S^{\neq}$ este entropia de activare, $\Delta H^{\neq}$ este entalpia de activare (practic identică cu E_a din ecuaţia lui Arrhenius), $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$ este entalpia liberă de activare, factorul determinant al vitezei de reacţie, adică entalpia liberă de formare a stării de tranziţie, iar $K^{\neq}$ este constanta de echilibru caracteristică formării stării de tranziţie (pentru definirea S, H, G, v. cap. 3).

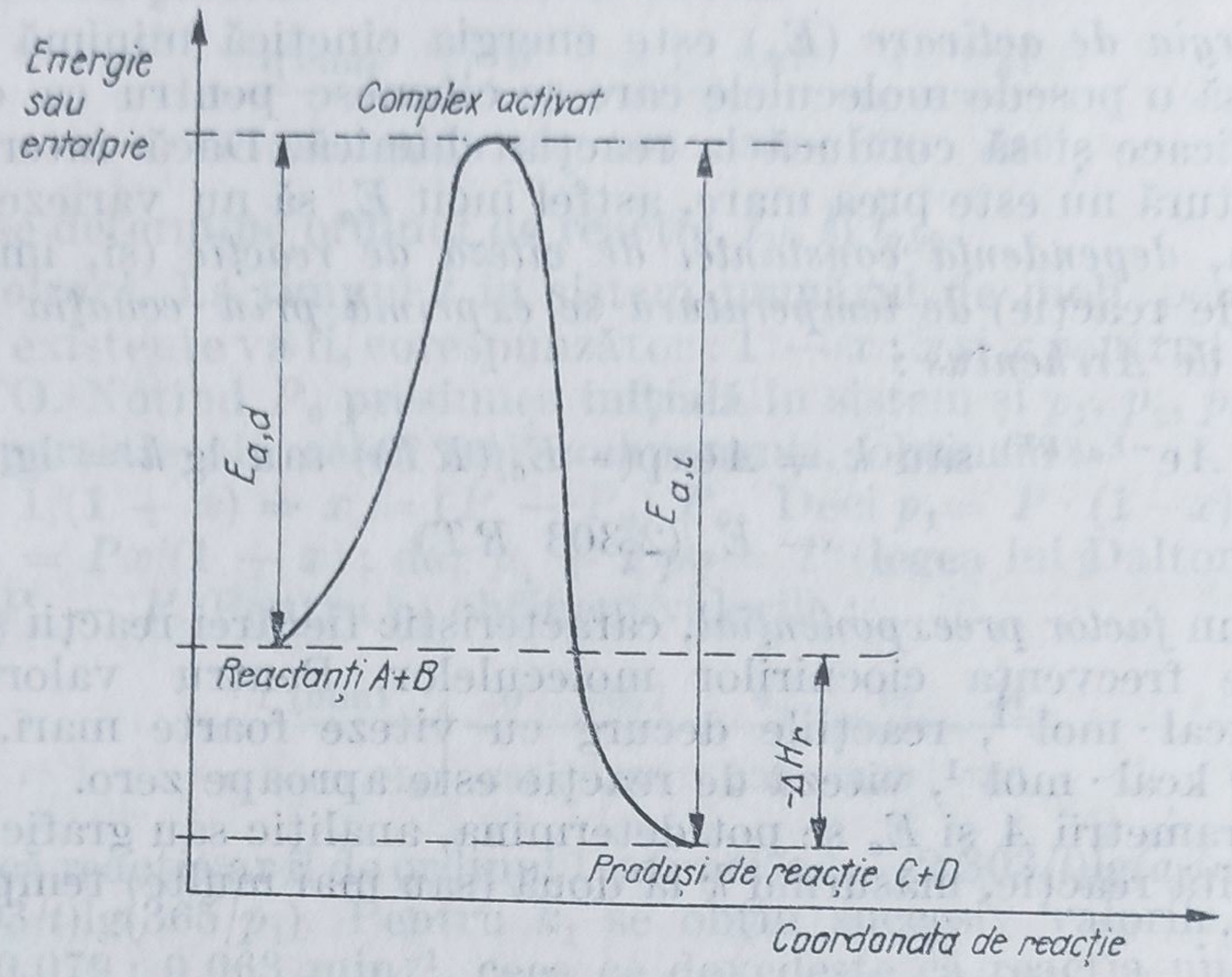


Fig. 2.1. Reprezentarea schematică a variaţiei de energie care însoţeşte o reacţie chimică (reacţia este exotermă de la stînga la dreapta $A + B \rightarrow C + D$ şi endotermă de la dreapta la stînga, $C + D \rightarrow A + B$; coordonata de reacţie reprezintă, în mod general, desfăşurarea reacţiei între starea iniţială şi cea finală a moleculelor care iau parte la reacţie sau gradul de avansare a reacţiei).

Prin urmare, factorul preexponenţial A din ecuaţia lui Arrhenius este definit astfel:

$$A = (k/h)T \exp (\Delta S^{\neq}/R) \qquad (2.16)$$

entropia de activare fiind o măsură a probabilităţii ca starea de tranziţie să apară. Cînd $\Delta S^{\neq}$ are o valoare pozitivă mare, reactanţii au structuri flexibile în complexul activat şi reacţia este rapidă. Valori pozitive mici sau chiar negative pentru $\Delta S^{\neq}$ indică o viteză de reacţie mică, moleculele reactanţilor în complexul activat capătă structuri rigide şi reacţia poate avea loc numai în anumite orientări geometrice. Menţionăm că valorile $\Delta S^{\neq}$ depind şi de variaţia numărului de moli şi de geometria moleculelor.

Parametrii de activare se determină cunoscînd constanta vitezei de reacţie k şi factorul preexponenţial A sau, grafic, reprezentînd

$$\ln (k/T) = f(1/T) : \ln(k/T) = \ln (k/h) + \Delta S^{\neq}/R - \Delta H^{\neq}/(RT) \qquad (2.17)$$

din valoarea pantei dreptei obţinute se determină $\Delta H^{\neq}$, iar din ordonata la origine $\Delta S^{\neq}$.

Exemple de calcul

9. Să se calculeze ce energie de activare este necesară pentru a mări viteza unei reacţii de trei ori, dacă temperatura creşte cu 10 K, la: 1) 100 K; 2) 500 K.

Rezolvare. $k = A\exp(-E_a/(RT))$; $3k = A\exp(-E_a/(R(T + 10)))$; $E_a = (2{,}303/10)(\lg 3)\cdot RT(T + 10)$; se obţin valorile: 1) 2,401 kcal $\cdot$ mol^{-1}; 2) 55,674 kcal $\cdot$ mol^{-1}.

10. O reacţie de ordinul 1 are energia de activare $E_a = 25$ kcal $\cdot$ $\cdot$ mol^{-1}, iar factorul de frecvenţă este $A = 5\times10^{13}$ s^{-1}. La ce temperatură reacţia va avea un timp de înjumătăţire de: 1) 1,5 min; 2) 20 zile?

Rezolvare. $k_1 = A\exp(-E_a/(RT))$; $k_1 = 0{,}693/t_{1/2}$;

$$T = \frac{E_a}{2{,}303\ R\lg(At_{1/2}/0{,}693)} = \frac{5463{,}2}{13{,}858 + \lg t_{1/2}}$$

Se obţin valorile: 1) $T = 345{,}5$ K $= 72{,}5$°C; 2) $T = 271{,}8$ K $= -1{,}2$°C.

11. Pentru reacţia de ordinul 1 de descompunere a N_2O_5 în fază gazoasă se dau valorile constantei vitezei de reacţie la 303 şi 313 K egale, respectiv, cu $2{,}34\times10^{-5}$ şi $8{,}50\times10^{-5}$ s^{-1}. Să se calculeze factorul preexponenţial A şi energia de activare Arrhenius E_a, precum şi parametrii de activare pentru reacţie (entalpie, entropie şi entalpie liberă de activare). Ce concluzie se poate trage referitor la forma spaţială a complexului activat? Obţineţi o expresie pentru $\Delta G^{\neq} = f(T, k)$

Rezolvare. $k = (k/h)\ T\exp(\Delta S^{\neq}/R)\exp(-\Delta H^{\neq}/(RT)) = A\exp(-E_a/(RT))$; $\Delta H^{\neq} = 2{,}303\ R\ T_1T_2(\lg(k_2/k_1))/(T_2 - T_1) \rightarrow E_a = 24312$ cal $\cdot$ mol^{-1}.

$\lg A = \lg k_1 + \Delta H^{\neq}/(2{,}303\ RT_1) \rightarrow A = 8{,}006\times10^{12}$ s^{-1}.

$\Delta S^{\neq} = 2{,}303\ R(\lg A - \lg(k/h) - \lg T) = 0{,}472$ cal $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$ K^{-1} $\rightarrow$ se poate considera că complexul activat are o structură spaţială rigidă, stabilă.

$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} = 24169$ cal $\cdot$ mol^{-1}

$\Delta G^{\neq} = 2{,}303\ RT(\lg(k/h) + \lg T - \lg k)$

$\Delta G^{\neq} = (47{,}219\ T + 4{,}576\ T\lg T - 4{,}576\ T\lg k)$, cal $\cdot$ mol^{-1}.

12. Energia de activare Arrhenius pentru reactia $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$ (una din reacţiile de propagare din lanţul de reacţii care conduc la oxidarea CO la CO_2, anihilînd astfel poluanţii din gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă) este $E_a = 5{,}3$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, iar factorul preexponenţial este $A = 2{,}2\times10^{10}$ l $\cdot$ mol$^{-1}\cdot$ $\cdot$ s^{-1}. Dacă efectul termic al reacţiei este $-14{,}7$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, să se calculeze constanta de viteză de reacţie la 25°C şi energia de activare pentru reacţia inversă.

Rezolvare. $k = A\exp(-E_a/(RT)) = 2{,}856\times10^6\ \mathrm{l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

$E_{a,i} = E_{a,d} + (-\Delta H_r) = 5{,}3 + (-(-14{,}7)) = 20\ \mathrm{kcal\cdot mol^{-1}}$

13. O anumită reacţie chimică de ordinul 1 durează 60 s la temperatura de 25°C. Dacă energia de activare este 8,5 kcal, cît timp va dura reacţia la 50°C?

Rezolvare. $v \sim k \sim 1/t$; $\lg(k_2/k_1) = E_a(T_2-T_1)/(2{,}303RT_1T_2) = 0{,}4824$; $k_2/k_1 = 3{,}037$; $k_2/k_1 = t_1/t_2 = 3{,}037$; $t_2 = 19{,}75$ s.

14. Pentru reacţia de formare a HI din elemente ($H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$), considerînd că este de ordinul 2, constanta vitezei de reacţie depinde de temperatură astfel: $\lg k = 12{,}518 + 0{,}5\lg T - 8720/T$ (cu k în $\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$). Să se calculeze energia de activare la 673 K şi valoarea maximă a constantei vitezei de reacţie.

Rezolvare. Pentru $T = 673$ K se obţine $k = 9{,}443\times10^{-3}\ \mathrm{l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$; $\lg A = 12{,}518 + 0{,}5\lg T = 13{,}932 \Rightarrow A = 8{,}551\times10^{10}\ \mathrm{l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$; $k = A\exp(-E_a/(RT)) \Rightarrow E_a = 39903\ \mathrm{cal\cdot mol^{-1}}$.

Valoarea maximă a constantei vitezei de reacţie se obţine cînd $E_a = 0$, deci $k_{max} = A = 8{,}551\times10^{10}\ \mathrm{l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

2.3. Probleme

1. Constanta de viteză pentru o anumită reacţie chimică este $0{,}50\ \mathrm{mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}}$ la o temperatură dată. Ce valoare va avea constanta de viteză la o temperatură cu 8°C mai mare, dacă coeficientul de temperatură este 2?

R. $0{,}855\ \mathrm{mol\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}}$.

2. Pentru reacţia de oxidare a hidrogenului cu fluor să se indice raportul molar $H_2 : F_2$ pentru care viteza de reacţie va fi maximă.

R. 1 : 1.

3. Experimental s-a constatat că în 10 ore, la o anumită temperatură s-au descompus 30% dintr-o substanţă. Dacă reacţia de descompunere este de ordinul 1, să se calculeze timpul necesar pentru ca 99% din substanţă să se descompună.

R. 128,7 h.

4. În reacţia dintre substanţele A, B şi C, concentraţiile iniţiale ale reactanţilor fiind egale, după 1000 s a reacţionat 1/2 din cantitatea iniţială de substanţă A. Se cer concentraţiile substanţelor A, B şi C după 2000 s.

R. Pot exista multe variante de rezolvare, presupunînd diferite ordine parţiale de reacţie pentru fiecare din reactanţi (inclusiv fracţionare); menţionăm cîteva:

1) dacă reacţia este de ordinul 1 în raport cu A şi ordinul 1 în raport cu B, dar nu depinde de C, are ordinul global 2; după

2000 s rămîn 33% A și 33% B ; 2) dacă reacția este de ordinul 1 față de A, B, C separat, deci de ordinul global 3, atunci după 2000 s rămîn 38% A, 38% B, 38% C ; 3) dacă reacția este de ordinul zero față de A + B + C, atunci după 2000 s vor reacționa în întregime toate cele trei substanțe *ș.a.m.d.*

5. Pentru reacția în fază gazoasă $N + O_2 \rightarrow NO + O$ se dau : $k_{583\,K} = (1{,}63 \pm 0{,}05)10^{10} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, $k_{910\,K} = (1{,}77 \pm 0{,}08)\,10^{11} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Să se calculeze valorile maximă și minimă pentru energia de activare Arrhenius.

R. $E_{a,\,max} = 7846{,}13$ cal $\cdot$ mol^{-1} ; $E_{a,\,min} = 7749{,}65$ cal $\cdot$ mol^{-1}.

6. Pentru reacția generală de forma $2A + B \rightarrow P$ să se deducă ecuația cinetică integrată a vitezei de reacție și expresia timpului de înjumătățire raportat la substanța A.

R. v. tab. 2.1.

7. Efectul termic al reacției $\dot{B}r + H_2 \rightarrow HBr + \dot{H}$ este $-16{,}6$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, energia de activare este $E_a = 19{,}3$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, iar factorul preexponențial din ecuația lui Arrhenius este $A = 1{,}8 \times \times 10^{11} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Să se calculeze energia de activare a reacției $HBr + \dot{H} \rightarrow H_2 + \dot{B}r$ și constanta de viteză de reacție la 25°C pentru prima reacție.

R. 35,9 kcal $\cdot$ mol^{-1} ; $1{,}265 \times 10^{-3} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

8. Pentru hidroliza acetatului de etil în soluție alcalină s-au determinat, la diferiți timpi de reacție, concentrațiile de ester și hidroxid alcalin aflate în sistem :

t(s)	0	200	400	750	1100	1350	1600	1920	2200
$10^3\ c_{acetat\ etil}$ (mol $\cdot$ l^{-1})	4,86	4,00	3,25	2,50	1,85	1,60	1,32	1,10	0,90
$10^3\ c_{NaOH}$ (mol $\cdot$ l^{-1})	9,80	8,85	8,20	7,37	6,78	6,55	6,30	6,03	5,80

Să se determine ordinul de reacție și să se calculeze constanta vitezei de reacție (grafic și analitic).

R. 2 ; grafic, se reprezintă $\lg(b(a - x)/(a(b - x))) = f(t)$; panta dreptei este $2{,}35 \times 10^{-4} s^{-1}$; $k_2 = 0{,}1095$ l $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1} ; analitic, se calculează k pentru fiecare pereche de valori $a - x$, $b - x$, media celor 8 valori astfel obținute este $\bar{k}_2 = 0{,}1057$ l $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}.

9. Pentru reacția în fază gazoasă $\begin{matrix} H_2C{-}CH \\ | \quad\quad \| \\ H_2C{-}CH \end{matrix} \rightarrow CH_2{=}CH{-}{-}CH{=}CH_2$ (ciclobutenă → 1,3-butadienă), se cunosc valorile experimentale ale constantei vitezei de reacție la diferite temperaturi :

T (K)	300	310	320	330	340	350
$k(s^{-1})$	$2{,}546 \times 10^{-11}$	$1{,}478 \times 10^{-10}$	$7{,}683 \times 10^{-10}$	$3{,}614 \times 10^{-9}$	$1{,}553 \times 10^{-8}$	$6{,}135 \times 10^{-8}$

Să se obțină o ecuație de tip Arrhenius pentru reacția dată.

Să se calculeze entropia de activare a reacției și coeficientul mediu de temperatură.

R. $k = 1{,}192 \times 10^{13} \exp(-32496/(RT))$; 1,278 cal · mol^{-1} · K^{-1}; 4,79.

10. Pentru reacția $I^- + (OCl)^- \xrightarrow{(OH)^-} Cl^- + (OI)^-$ s-au măsurat în soluție bazică următoarele concentrații inițiale și viteze de reacție inițiale:

Concentrație inițială (mol. l^{-1})			Viteză de reacție inițială (mol. l^{-1}.s^{-1})
I^-	$(OCl)^-$	$(OH)^-$	
8×10^{-3}	8×10^{-3}	4	$7{,}70 \times 10^{-4}$
4×10^{-3}	8×10^{-3}	4	$3{,}50 \times 10^{-4}$
4×10^{-3}	4×10^{-3}	2	$3{,}50 \times 10^{-4}$
4×10^{-3}	4×10^{-3}	4	$1{,}75 \times 10^{-4}$

Scrieți expresia vitezei de reacție. Determinați ordinele parțiale de reacție, precum și molecularitatea reacției. Calculați constanta de viteză de reacție.

R. $v = kc_{I^-}^{n_1} \cdot c_{(OCl)^-}^{n_2} \cdot c_{(OH)^-}^{n_3}$; $n_1 = n_2 = 1$; $n_3 = -1$; $n = \Sigma n_i = 1$; molecularitatea reacției în raport cu I^-, $(OCl)^-$, $(OH)^-$ este egală, respectiv, cu 1; 1; 0; $k = 43{,}7$ s^{-1}.

11. La 35°C o reacție de ordinul 1 durează 150 s, iar la 45°C, 75 s. Să se calculeze energia de activare Arrhenius a reacției și coeficientul de temperatură.

R. 13490 cal · mol^{-1}; 2.

12. Pentru reacția $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$, Hinshelwood și Green au determinat la 1100 K timpii de înjumătățire egali cu 81; 102; 140 și 224 s pentru presiunile parțiale ale NO și H_2 (aflate în cantități echimoleculare) egale, respectiv, cu 354; 340,5; 288 și 202 mm Hg. Să se calculeze ordinul de reacție și constanta vitezei de reacție.

R. 3; $1{,}4175 \times 10^{-7}$ (mm Hg)$^{-2}$ · s^{-1}.

13. Pentru reacția de dimerizare termică a butadienei în fază gazoasă ($2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$) la 600 K, s-au determinat experimental valorile presiunii în sistem la diferite intervale de timp:

t(s)	0	195	367	605	1040	1751	2183	3305
P(mm Hg)	632	619	607	592	567	535	521	490

Să se calculeze ordinul de reacție, constanta vitezei de reacție și timpul de înjumătățire.

R. 2; $2{,}41 \times 10^{-5}$ (mm Hg)$^{-1}$ · min^{-1}; 65,65 min.

14. Pentru aceeaşi reacţie din problema precedentă s-au determinat $k_{p_1} = 1{,}36 \times 10^{-5}\,(\text{mm Hg})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ la 573 K şi $k_{p_2} = 2{,}33 \times 10^{-5}\,(\text{mm Hg})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ la 600 K. Să se calculeze k_c la 400°C şi la 450°C în $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, precum şi energia de activare a reacţiei.

R. $5{,}058 \times 10^{-2}$ şi $9{,}205 \times 10^{-2}$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$; 13,635 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

15. Descompunerea eterului etilic în fază gazoasă este o reacţie de ordinul 1 pentru care s-au măsurat valorile constantei vitezei de reacţie:

t(°C)	450	470	500	520	550
$k(\text{s}^{-1})$	$3{,}96 \times 10^{-5}$	$1{,}21 \times 10^{-4}$	$3{,}98 \times 10^{-4}$	$9{,}33 \times 10^{-4}$	$2{,}29 \times 10^{-3}$

Să se calculeze parametrii de activare, grafic şi prin calcul.

R. grafic: $\lg(k/T) = \lg(k/h) + \Delta S^{\neq}/4{,}576 - \Delta H^{\neq}/(4{,}576\ T)$; $\Delta H^{\neq} = 49168$ $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^{\neq} = -12{,}58$ $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G^{\neq} = 58899$ $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; prin calcul, folosind metoda celor mai mici pătrate, se obţine: $\Delta H^{\neq} = 47463$ $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^{\neq} = -14{,}78$ $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta G^{\neq} = 58894$ $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

16. Să se calculeze constanta vitezei reacţiei de esterificare (de ordinul 2) a acetatului de metil în soluţie alcalină la 15°C, dacă concentraţia iniţială a esterului este 0,05 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, iar după 15 minute concentraţia scade la 80% din valoarea iniţială. După cît timp se consumă 50% şi, respectiv, 90% din cantitatea iniţială de ester? În ce raport se află între ele valorile următorilor timpi de fracţionare pentru reacţia de ordinul 2: $t_{0,1} : t_{0,2} : t_{0,3} : t_{0,4} : t_{0,5} : t_{0,6} : t_{0,7} : t_{0,8} : t_{0,9}$?

R. 3,33 $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 6,006 min; 54,054 min;
1/9 : 2/8 : 3/7 : 4/6 : 5/5 : 6/4 : 7/3 : 8/2 : 9/1.

17. Obţineţi ecuaţia cinetică diferenţială şi integrată pentru o reacţie de ordinul 3, $3\text{A} \rightarrow \text{P}$, apoi indicaţi forma linearizată a ecuaţiei.

R. v. tabel 2.1.

18. Apa oxigenată se descompune cu degajare de oxigen, conform reacţiei de ordinul 1: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\ \text{O}_2$. După 30 minute se mai găsesc 3,8(mol H_2O_2) $\cdot\ \text{l}^{-1}$, iar după o oră de la începerea reacţiei încă 0,58 (mol H_2O_2) $\cdot\ \text{l}^{-1}$. Calculaţi concentraţia iniţială a H_2O_2, $t_{1/2}$ şi volumul de oxigen degajat după 15 min din 0,5 l H_2O_2 de concentraţia iniţială.

R. 24,89 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 11,07 min; 84,89 l O_2.

19. Pentru reacţia de descompunere a HI în elementele componente (reacţie considerată de ordinul 2), dependenţa de temperatură a constantei vitezei de reacţie este: $\lg k = 12{,}315 + 0{,}5 \lg T - 9620/T$ (cu k în $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Să se calculeze energia de activare şi valoarea maximă a constantei vitezei de reacţie.

R. 44021 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $5{,}368 \times 10^{10}\,\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

3.1. Funcţii termodinamice

3.1.1. Energie internă. Entalpie. Capacitate calorică

Sistemul termodinamic este un sistem macroscopic care schimbă cu mediul înconjurător căldură sau lucru mecanic şi este caracterizat de o serie de parametri macroscopici termodinamici (interni şi externi), numiţi *funcţii de stare* sau funcţii termodinamice. Starea unui sistem termodinamic se consideră determinată dacă se cunosc variabilele de stare caracteristice (parametri termodinamici fundamentali) : presiune, volum, temperatură, concentraţie.

Pentru un sistem care se transformă, termodinamica permite să se prevadă sensul în care va decurge un proces (fizic sau chimic), ţinînd seama numai de stările iniţială şi finală şi nu de drumul (mecanismul) procesului sau de viteza sa.

Valorile numerice ale funcţiilor termodinamice se consideră în raport cu o *stare standard convenţional aleasă*. Starea standard pentru un gaz corespunde stării de gaz perfect, pur la $p = 1$ atm (la orice temperatură de lucru). Pentru faze condensate pure — lichid sau solid — starea standard corespunde stării de lichid pur sau solid pur cu $a = 1$ în mod obişnuit, la presiunea sistemului respectiv (pentru substanţe volatile), sau la presiunea de vapori. Pentru calculul funcţiilor termodinamice se alege şi o *temperatură de referinţă* (0 K sau 298 K, *în mod obişnuit*, sau orice altă temperatură convenabil aleasă). În plus, la definirea stării standard a elementelor chimice, trebuie precizată şi condiţia de stare stabilă.

Principiul I al termodinamicii, principiul conservării energiei pentru sistemele termodinamice, are următoarea formulare matematică :

— pentru o transformare finită : $\Delta U = Q + W$ (3.1)

— pentru o transformare infinitezimală : $\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W$ (3.2)

— pentru un proces izocor $(\text{đ}Q)_V = \mathrm{d}U$ (3.3)

Energia internă, U, a sistemului, este o funcţie de stare a acestuia şi depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului respectiv. *Prin convenţie*, cantităţile de căldură (Q) şi lucru mecanic (W) primite de sistem au semnul +, iar cele produse sau cedate de sistem au semnul —. În chimie şi în sistemul tehnic de unităţi de măsură, toate mărimile reprezentînd energie, deci şi căldura şi lucrul mecanic, se exprimă, de obicei, în aceleaşi unităţi, cal sau kcal, în SI unitatea de măsură fiind J.

Pentru procesele fizico-chimice care se produc la presiune constantă se defineşte funcţia de stare *entalpie*: $H = U + pV$ (3.4); pentru o transformare infinitezimală: $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$ (3.5). Rezultă $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$, iar într-un proces izobar $(\mathrm{d}Q)_p = \mathrm{d}H$ (3.6).

Variaţiile elementare ale funcţiilor de stare energie internă $U = f(T, V)$ şi entalpie $H = f(T, p)$, sînt *diferenţiale totale*, deci:

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_V \,\mathrm{d}T + (\partial U/\partial V)_T \,\mathrm{d}V \qquad (3.7)$$

şi

$$\mathrm{d}H = (\partial H/\partial T)_p \,\mathrm{d}T + (\partial H/\partial p)_T \,\mathrm{d}p \qquad (3.8)$$

Derivata parţială $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ este *capacitatea calorică reală molară la volum constant*, iar derivata parţială $(\partial H/\partial T)_p = C_p$ este *capacitatea calorică reală molară la presiune constantă*. Ambele derivate sînt, de asemenea, funcţii de stare, deosebit de importante pentru calcularea căldurilor de reacţie la presiune sau volum constant, precum şi a celorlalte funcţii termodinamice sau a constantelor de echilibru ale sistemelor.

Pentru un interval de temperatură se defineşte *capacitatea calorică medie*; astfel capacitatea calorică molară medie la presiune constantă este:

$$\bar{C}_p = \Delta H/(T_2 - T_1) = (1/(T_2 - T_1))\int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\,\mathrm{d}T \qquad (3.9)$$

Variaţia cu temperatura a capacităţii calorice se exprimă prin ecuaţii empirice $C(T)$, obţinute pe baza datelor experimentale. Menţionăm cîteva dintre ele, valabile pentru orice stare de agregare a substanţelor:

— pentru intervale mici de temperaturi $C_p = a + bT$ (3.10)

— pentru intervale mari de temperatură $C_p = a + bT + cT^2$ sau $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (3.11)

— pentru intervale mari de temperatură şi avînd la dispoziţie multe valori experimentale exacte: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (3.12) (a, b, c, d sînt constante specifice fiecărei substanţe).

Pentru gazele perfecte monoatomice $C_V \cong 3$ cal · mol^{-1} · K^{-1}, pentru cele biatomice $C_V \cong 5$ cal · mol^{-1} · K^{-1}, iar pentru cele poliatomice $C_V \cong 6$ sau 7 cal · mol^{-1} · K^{-1} la temperaturi joase şi creşte cu temperatura, coeficientul de temperatură fiind cu atît mai mare cu cît numărul atomilor din moleculă este mai mare.

Relaţia lui Mayer

$$C_p - C_V = R \qquad (3.13)$$

pentru gazele ideale, este valabilă cu oarecare aproximaţie şi pentru gazele reale.

Cînd tabelele de date nu conţin valorile căutate pentru capacităţi calorice se folosesc diferite reguli, ca de exemplu :

— pentru termenii seriei omoloage a hidrocarburilor parafinice :

$$C_p = 4{,}4 + 4{,}4\,n + (0{,}012 + 0{,}006\,n)\,t, \qquad (3.14)$$

n — fiind numărul atomilor de carbon din moleculă, iar t — temperatura (°C) ;

— pentru substanţe lichide, regula lui Kopp : $C_p = \sum a_i n_i$ (3.15) ; n_i — numărul de atomi din specia i, din moleculă, avînd constanta a_i :

element (i)	H	F	O	S	P	C	Si	B	alte elemente	
a_i	4,3	7,0	6	7,4	7,4	2,8	5,8	4,7	8	(cal · mol^{-1} · K^{-1})

— pentru lichide organice la 20°C, în special cu M mari, se pot folosi constantele (cal · mol^{-1} · K^{-1}) indicate de Johnson şi Huang :

—CH_3	—CH_2	—CH	-alil	—COOH	—COO—	—CO—	—CN	—OH	—NH_2
9,9	6,3	5,4	5,4	19,1	14,5	14,7	13,9	11	15,2

—Cl	—Br	—NO_2	—O—	—S—	—C_6H_5	—H (în acid formic şi esteri)
8,6	3,7	15,3	8,4	10,6	30,5	3,55

— pentru combinaţii solide, regula lui Kopp şi Neumann :

$$C_p = \sum n_i k_i \qquad (3.16)$$

n_i — numărul de atomi din specia i în moleculă ; k_i — incremente atomice pentru elemente (cal · mol^{-1} · K^{-1}) :

element (i)	H	Li	B	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	alte elemente
k_i	2,3	5,0	2,8	1,8	3,1	4,1	5,0	3,8	5,4	5,5	5,4	6,2

În afara cantităţilor de căldură sensibile, în categoria capacităţilor calorice înglobăm şi *căldurile latente de transformare* care însoţesc schimbările de fază sau transformările polimorfe la temperatură constantă. Din această categorie fac parte : căldura de topire, căldura de vaporizare, căldura de solidificare etc.

Pentru amestecuri de substanţe care nu reacţionează (amestecuri gazoase, produse tehnice, suspensii, emulsii etc.) la calculul capacităţilor calorice se foloseşte regula aditivităţii : $C = \sum a_i \% C_i$ (3.17).

Pentru *lucrul de volum al unui gaz ideal* se folosesc următoarele relaţii de calcul :

1) dacă are loc o variaţie de volum izobară (p constant) :

$$W = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \qquad (3.18);$$

2) dacă variaţia de volum este izoterm-reversibilă (T constant) :

$$W = -2{,}303\ RnT \lg(V_2/V_1)$$

sau

$$W = -4{,}576\ nT \lg(p_1/p_2) = -4{,}576\ nT \lg(V_2/V_1)\ \text{(cal)} \qquad (3.19);$$

3) dacă variaţia de volum este adiabatică ($Q = 0$) :

$$W = (p_2V_2 - p_1V_1)/(\gamma - 1) \text{ sau } W = nC_vT_1((V_1/V_2)^{\gamma-1} - 1) \qquad (3.20);$$

($\gamma = C_p/C_v$; $\gamma = 1{,}67$ pentru gaze monoatomice, 1,4 pentru cele biatomice, 1,33 pentru gaze triatomice şi 1,3 pentru gaze poliatomice) ;

4) dacă variaţia de volum este politropă ($Q \neq 0$) :

$$W = (p_2V_2 - p_1V_1)/(m - 1)\ (1 < m < \gamma) \qquad (3.21);$$

5) dacă transformarea este izocoră ($\Delta V = 0$) :

$$W = 0 \text{ şi } \Delta U = Q_V = n\int_{T_1}^{T_2} C_V(T)\, \mathrm{d}T \qquad (3.22).$$

Exemple de calcul

1. 1 kg CO_2 este comprimat izoterm la 40°C de la 50 la 100 atm. Calculaţi lucrul mecanic necesar, cantitatea de căldură dezvoltată, variaţia energiei interne şi a entalpiei, considerînd că CO_2 este gaz ideal.

Rezolvare. $n = 22{,}72$ mol CO_2; $W = -4{,}576\ nT\ \lg(p_1/p_2) = -9795{,}99$ cal $= 40{,}986$ kJ ; $Q = -W = -9796$ cal $= -40{,}986$ kJ ; $\Delta U_T = 0$; $\Delta H_T = 0$.

2. Să se calculeze variaţia de energie internă produsă la evaporarea a 5 mol apă la 100°C. Se dau căldura de vaporizare a apei la 100°C, 539 cal $\cdot$ g^{-1} şi densitatea apei (l) la 100°C, 0,95838 g $\cdot$ cm^{-3}. Vaporii obţinuţi au comportare de gaz ideal. Efectuaţi calculele luînd în considerare, apoi neglijînd, volumul molar al lichidului în comparaţie cu volumul molar al gazului.

Rezolvare. $W = -p(V_{gaz} - V_{apa})$; 1 mol apă lichidă la 100°C, ocupă un volum de $18/0{,}95838 = 18{,}78$ cm^3, în timp ce 1 mol apă vapori la 100°C ocupă $22414 \times 373/273 = 30624$ cm^3.

$$W = -1 \times 5(30624 - 18{,}78) = -153{,}026 \text{ l} \cdot \text{atm} = -3703{,}4 \text{ cal}$$

$$L_v = 539 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} = 9702 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad Q_p = \Delta H = nL_v = 48510 \text{ cal}.$$

$$\Delta U = \Delta H + W = 44806{,}6 \text{ cal} = 187{,}47 \text{ kJ}.$$

Neglijînd volumul molar al apei lichide faţă de cel al vaporilor de apă obţinem: $W = -153{,}120$ l · atm $= -3705{,}7$ cal şi $\Delta U = -44804{,}3$ cal $= 187{,}461$ kJ. Rezultatul obţinut justifică neglijarea volumului lichidului comparativ cu volumul gazului la aceeaşi temperatură.

3. Calculaţi lucrul mecanic efectuat atunci cînd 1 kg O_2 aflat la 27°C şi 6 atm se destinde adiabatic la 2 atm; $\gamma = 1{,}4$.

Rezolvare. $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$; $V_1 = nRT/p_1 = 128{,}125$ l; $V_2 = 280{,}8$ l; $W = (p_2 V_2 - p_1 V_1)/(\gamma - 1) = -517{,}875$ l · atm $= -12{,}53$ kcal $= -52{,}42$ kJ.

4. Să se deducă pentru $CO_2(g)$ o ecuaţie empirică de forma $C_p = a + bT + cT^2$, valabilă între 0 şi 3000°C, cunoscînd capacităţile calorice molare reale (cal · mol^{-1} · K^{-1}):

T(K)	273	773	1273	1773	2273	2773	3273
C_{p_i}	8,61	12,25	13,60	14,15	14,42	14,57	14,66

Rezolvare. Se foloseşte metoda celor mai mici pătrate; se rezolvă următorul sistem de ecuaţii:

$$\begin{cases} 7a + b\sum_1^7 T_i + c\sum_1^7 T_i^2 - \sum_1^7 C_{p_i} = 0 \\ a\sum_1^7 T_i + b\sum_1^7 T_i^2 + c\sum_1^7 T_i^3 - \sum_1^7 (C_{p_i} \cdot T_i) = 0 \\ a\sum_1^7 T_i^2 + b\sum_1^7 T_i^3 + c\sum_1^7 T_i^4 - \sum_1^7 (C_{p_i} \cdot T_i^2) = 0 \end{cases}$$

în raport cu a, b, c, după înlocuirea valorilor numerice: $\sum_1^7 T_i = 1{,}2411 \times 10^4$; $\sum_1^7 T_i^2 = 2{,}9005 \times 10^7$; $\sum_1^7 T_i^3 = 7{,}6248 \times 10^{10}$; $\sum_1^7 T_i^4 = 2{,}1345 \times 10^{14}$; $\sum_1^7 C_{p_i} = 92{,}26$; $\sum_1^7 (C_{p_i} \cdot T_i) = 1{,}7538 \times 10^5$;

$\sum_{1}^{7} (C_{p_i} \cdot T_i^2) = 4{,}1804 \times 10^8$. Se obţine :

$$C_p = 7{,}70502 + 6{,}06296 \times 10^{-3}\, T - 1{,}25953 \times 10^{-6}\, T^2.$$

5. Să se calculeze capacitatea calorică molară la 20°C pentru izoamilamină şi pentru metil-izobutil-cetonă, lichide organice, folosind regula aditivităţii şi constantele chimice indicate la p. 72.

Rezolvare. Izoamilamina are formula structurală :

$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-NH_2$; $C_p = 2 \times 9{,}9 + 2 \times 6{,}3 + 5{,}4 +$

$+ 15{,}2 = 53{,}0\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$(C_{p,\,exp} = 53{,}5\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$;

Metil-izobutil-cetona are formula structurală :

$$H_3C-CO-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3\ ;$$

$$C_p = 3 \times 9{,}9 + 6{,}3 + 5{,}4 + 14{,}7 = 56{,}1\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(C_{p,\,exp} = 52{,}6\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).$$

6. Calculaţi conţinutul total de căldură a 5 kmol vapori zinc la 1200°C şi 1 atm, faţă de zincul solid la 0°C. Se cunosc : temperatura de topire a zincului 419°C ; temperatura sa de fierbere 907°C la 1 atm ; căldura latentă de topire 1,66 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; căldura latentă de vaporizare 26,9 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; capacitatea calorică masică a solidului între 0 şi 419°C, 0,105 $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; capacitatea calorică masică a lichidului între 419 şi 907°C, 0,109 $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; capacitatea calorică molară a vaporilor de zinc monoatomic, 4,98 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Rezolvare. Căldura sensibilă absorbită de 1 mol Zn(s) între 0 şi 419°C este : $C_p \Delta T = 2875{,}95\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; căldura latentă de topire : 1660 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; căldura sensibilă absorbită de 1 mol Zn(l) între 419 şi 907°C va fi : 3477,16 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; căldura latentă de vaporizare : 26900 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; căldura sensibilă absorbită de 1 mol Zn(g) între 907 şi 1200°C este : 1459,14 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Deci, cantitatea de căldură absorbită de 1 mol Zn încălzit de la 0 la 1200°C va fi suma tuturor acestor cantităţi de căldură : 36,3722 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Conţinutul total de căldură a 5 kmol vapori zinc la 1200°C va fi : $\Delta H = 1{,}8186 \times 10^5$ kcal

3.1.2. Variația entropiei în sisteme izolate și în sisteme deschise. Entalpie liberă. Energie liberă.

Principiul al doilea al termodinamicii exprimă tendința sistemelor de a evolua spontan spre starea cea mai probabilă, prin funcția termodinamică S, entropie, care servește, deci, ca măsură a ireversibilității termodinamice a unui proces fizic sau chimic ($dS = \delta Q/T$). Orice transformare spontană în sistem izolat, la U și V constante, corespunde unei creșteri a entropiei, $(dS)_{U,V} > 0$, starea de echilibru fiind atinsă la valoarea maximă a entropiei, $(dS)_{U,V} = 0$. *În termodinamică spontan înseamnă de la sine, ireversibil, fără intervenția unei forțe exterioare.*

Primele două principii ale termodinamicii se pot reuni ca formulare matematică : $TdS = dU + pdV$; $TdS = dH - Vdp$ (3.23)

Relațiile de calcul al entropiei în cazul unor transformări simple ale gazelor ideale sînt următoarele :

— pentru o transformare izotermă : $\Delta S = R \ln(V_2/V_1)$ (3.24) ;

— pentru o transformare izocoră :

$$\Delta S = C_V \ln (T_2/T_1) = C_V \ln (p_2/p_1) \quad (3.25);$$

— pentru o transformare izobară :

$$\Delta S = C_p \ln (V_2/V_1) = C_p \ln (T_2/T_1) \quad (3.26);$$

— pentru o transformare adiabatică : $\Delta S = 0$ (3.27) ;

— pentru o transformare politropă : $\Delta S = C \ln (T_2/T_1)$ (3.28).

Variația cu temperatura și presiunea a entropiei :

— pentru un gaz ideal, într-o transformare reversibilă este redată de relațiile :

$$dS = C_p(dT/T) - R(dp/p); \quad \Delta S = S_2 - S_1 =$$

$$= \int_1^2 (C_p/T)\, dT - R \ln(p_2/p_1) \quad (3.29),$$

$$dS = C_V(dT/T) + R(dV/V); \quad \Delta S = S_2 - S_1 =$$

$$= \int_1^2 (C_V/T)\, dT + R \ln(V_2/V_1) \quad (3.30);$$

— iar pentru un gaz perfect monoatomic :

$$S_{molar} = 3/2\ R \ln M + 3/2\ R \ln T + R \ln V + 11{,}11 \text{ sau}$$

$$S_{molar} = 3/2\ R \ln M + 5/2\ R \ln T - R \ln p - 9{,}69 \quad (3.31).$$

Se poate calcula valoarea absolută a entropiei unei substanțe la orice temperatură, dacă se cunoaște $C_p = f(T)$: $S_T = \int_0^T (C_p/T)\,\mathrm{d}T$ (3.32).

Entropiile molare la $p = 1$ atm și $T = 298$ K, adică entropiile standard molare la 25°C, sînt tabelate pentru majoritatea substanțelor.

La 0K entropia unui proces fizico-chimic este zero : $\Delta S_0 = 0$ (3.33), conform *teoremei lui Nernst*. Relația se aplică direct pentru solide. În plus, la 0K și entropia fiecărui corp cristalizat pur este zero (*principiul al treilea al termodinamicii*) : $S_0 = 0$ (3.34).

Pentru o substanță care trece de la starea solidă la starea gazoasă, pe măsură ce temperatura crește de la 0K la TK, entropia se calculează cu relația :

$$S_T^0 = \int_0^{T_t} (C_p(s)/T)\,\mathrm{d}T + L_t/T_t + \int_{T_t}^{T_f} (C_p(l)/T)\,\mathrm{d}T + L_v/T_v + \int_{T_f}^{T} (C_p(g)/T)\,\mathrm{d}T \quad (3.35).$$

Pentru o transformare de stare (la schimbarea de fază sau transformare polimorfă) variația de entropie este :

$$\Delta S_{tr} = S_2 - S_1 = \Delta Q_{tr}/T_{tr} = \Delta H_{tr}/T_{tr} \quad (3.36)$$

Variația de entropie la amestecarea gazelor perfecte este :

$\Delta S_{am} = S_2 - S_1 = -R\sum(n_i \ln x_i)$, relație care pentru un mol de amestec devine :

$$\Delta S_{am} = -R\sum(x_i \ln x_i) \quad (3.37)$$

(cum $x_i < 1$, $\Delta S_{am} > 0$ totdeauna, deci amestecarea gazelor este un proces spontan).

Pentru transformări care au loc practic, în sisteme neizolate, pe baza principiului al doilea al termodinamicii, au fost introduse și definite funcții de stare care constituie un criteriu al sensului de desfășurare a proceselor și un criteriu de echilibru :

— *energia liberă* (Helmholtz) : $F = U - TS$ și (3.38)

— *entalpia liberă* (Gibbs) : $G = H - TS$ (3.39)

Energia liberă (F) reprezintă partea din energia sistemului care se poate transforma în întregime în lucru mecanic, într-un proces izoterm-reversibil ; în mod spontan, la T și V constante, în sistem

au loc numai procesele însoțite de o scădere a energiei libere a sistemului $(\mathrm{d}F)_{T,V} < 0$; aceasta atinge la echilibru valoarea sa minimă $(\mathrm{d}F)_{T,V} = 0$.

Similar, în mod spontan, la T și P constante, în sistem au loc numai procesele însoțite de o scădere a entalpiei libere a sistemului $(\mathrm{d}G)_{T,P} < 0$, valoarea minimă fiind atinsă în starea de echilibru $(\mathrm{d}G)_{T,P} = 0$.

Menționăm că, în mod obișnuit, nu se măsoară valori absolute pentru U, H, F, G, ci numai ΔU, ΔH, ΔF, ΔG.

Aproximativ, se consideră că, dacă: $\Delta G^0_{P,T} < 0$, procesul este termodinamic posibil cu mare probabilitate; $0 < \Delta G^\circ_{P,T} < 10$ kcal · mol^{-1}, nu există siguranță asupra posibilității desfășurării procesului; $\Delta G^0_{P,T} > 10$ kcal · mol^{-1}, procesul este termodinamic imposibil; în schimb procesul invers decurge cu mare probabilitate.

Deci, pentru un proces ireversibil:

$$(\mathrm{d}S)_{U,V} > 0,\ (\mathrm{d}U)_{V,S} < 0,\ (\mathrm{d}G)_{P,T} < 0 \qquad (3.40),$$

iar pentru un proces reversibil:

$$(\mathrm{d}S)_{U,V} = 0,\ (\mathrm{d}U)_{V,S} = 0,\ (\mathrm{d}G)_{P,T} = 0 \qquad (3.41)$$

Exemple de calcul

7. Pentru alcool etilic (g) capacitatea calorică molară la presiune constantă variază cu temperatura astfel: $C_p = 3{,}578 + 0{,}04985\ T - 1{,}699 \times 10^{-5}\ T^2$ (cal · mol^{-1} · K^{-1}) între 273—1073 K. Să se calculeze variația de entalpie și entropie între 27 și 427°C, presupunînd că vaporii de alcool etilic au comportare de gaz ideal.

Rezolvare. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)\,\mathrm{d}T = 3{,}578(T_2 - T_1) + 0{,}04985(T_2^2 - T_1^2)/2 - 1{,}699 \times 10^{-5}(T_2^3 - T_1^3)/3$. Cu $T_1 = 300$ K și $T_2 = 700$ K se obține:

$$\Delta H = 9611{,}7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_p(T)/T)\,\mathrm{d}T = 3{,}578 \times 2{,}303 \times \lg (T_2/T_1) + 0{,}04985(T_2 - T_1) - 1{,}699 \times 10^{-5}\,(T_2^2 - T_1^2)/2.$$

Cu aceleași limite de temperatură: $\Delta S = 19{,}57$ cal · mol^{-1} · K^{-1}.

8. Două bucăți de cupru identice aflate la $T_1 = 273$ K și la $T_2 = 473$ K se pun împreună în vas izolat termic; se produce egalarea temperaturii. Să se calculeze ΔS. Procesul este spontan?

Se dă capacitatea calorică masică medie a Cu între 273 și 473 K: $\bar{C}_p = 0{,}0949\ \text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Rezolvare. $T_{am} = T = (T_1 + T_2)/2 = 373\ \text{K}$

La p constantă, $\text{d}S = C_p\,\text{d}T/T$; $\text{d}S = \text{d}S_1 + \text{d}S_2 = (C_p\,\text{d ln}\ T)_1 +$

$$+ (C_p \text{d ln}\ T)_2;\ \Delta S = C_p \int_{T_1}^{T} \text{d ln}\ T + C_p \int_{T_2}^{T} \text{d ln}\ T = C_p \ln((T/T_1)(T/T_2)) =$$

$$= C_p \ln (T^2/(T_1 T_2))$$

$\Delta S > 0$ totdeauna, deci procesul este spontan.

$\Delta S = 0{,}4496\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

9. Oxigenul natural este un amestec de izotopi stabili în următoarele cantități (% masă): 99,759% O^{16}, 0,037% O^{17}, 0,204% O^{18}. Să se calculeze variația de entropie și de entalpie liberă care însoțește separarea unui kmol amestec natural în componentele sale la 25°C și 1 atm.

Rezolvare. 100 g amestec natural de oxigen cu $\rho\ (c \cdot n) = 0{,}7140\ \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ocupă 140,05 l $(c \cdot n)$; compoziția volumetrică a oxigenului natural va fi: 99,781% O^{16}, 0,035% O^{17}, 0,181% O^{18}.

$$\Delta S = -(-R \sum_i (x_i \ln x_i)) = -0{,}0325\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - T\Delta S = +9{,}685\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Deci, pentru 1 kmol:

$\Delta S = -32{,}5\ \text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$ și $\Delta G = +9685$ cal. Dezamestecarea (separarea) nu este un proces spontan. $\Delta S_{sep} = -\Delta S_{am}$; $\Delta S_{sep} < 0$ și $\Delta G_{sep} > 0$

10. Care din cele două modificații cristaline ale carbonatului de calciu, calcit sau aragonit, este mai stabilă la 25°C? Se cunosc căldura de transformare a calcitului în aragonit egală cu $-40\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ și entropiile standard ale celor două modificații cristaline egale, respectiv, cu 22,2 și 21,2 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Rezolvare. $\Delta S = S_2 - S_1 = -1\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -40 + 298 = +258\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G > 0$ pentru transformarea calcit → aragonit; rezultă că forma mai stabilă la 25°C este calcitul.

11. Să se calculeze variația entalpiei libere pentru compresia izotermă a 5 kmol metacrilat de butil de la 1 atm la 15 atm, dacă densitatea substanței este 0,886 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ la 27°C.

Rezolvare. $G = H - TS$; $\text{d}G = \text{d}H - T\text{d}S - S\text{d}T$; $T\text{d}S = \text{d}H - V\text{d}p$; $\text{d}G = -S\text{d}T + V\text{d}p$; la T constantă $\text{d}G = V\text{d}p$; deci

$$\Delta G = (142\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}/0{,}886\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \times 14\ \text{atm} = 2{,}2438\ \text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = 54{,}3033\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 227{,}2051\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta G_{total} = 2{,}7151 \times 10^5\ \text{cal} = 1{,}1360 \times 10^6\ \text{J}.$$

(formula structurală a substanței este $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOC_4H_9$, deci formula brută este $C_8H_{14}O_2$ și $M = 142\ g \cdot mol^{-1}$).

12. Este spontană următoarea transformare?

$$H_2O(l,\ 298\ K,\ 1\ atm) \rightarrow H_2O\ (g,\ 298\ K,\ 1\ atm).$$

Rezolvare. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; din tabele se găsesc valorile: $(\Delta H^\circ_{f,298})_l = -68{,}31\ kcal \cdot mol^{-1}$; $(\Delta H^\circ_{f,298})_g = -57{,}79\ kcal \cdot mol^{-1}$; $(S^\circ_{298})_l = 16{,}72\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $(S^\circ_{298})_g = 45{,}11\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; deci: $(\Delta H^\circ_{298})_{l\rightarrow g} = (\Delta H^\circ_{f,298})_g - (\Delta H^\circ_{f,298})_l = 10{,}52\ kcal \cdot mol^{-1}$;

$$(\Delta S^\circ_{298})_{l\rightarrow g} = (S^\circ_{298})_g - (S^\circ_{298})_l = 28{,}39\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}.$$

Rezultă: $(\Delta G^\circ_{298})_{l\rightarrow g} = 2059\ cal \cdot mol^{-1} > 0$, deci transformarea nu este spontană.

13. Căldura de vaporizare a apei la 0°C, adică efectul termic al transformării: $H_2O\ (l,\ 273\ K,\ 4{,}58\ mm\ Hg) \rightarrow H_2O\ (g,\ 273\ K,\ 4{,}58\ mm\ Hg)$ este $10726{,}2\ cal \cdot mol^{-1}$. Considerați că vaporii de apă au comportare de gaz ideal și că variația de entalpie pentru comprimarea unui lichid este aproape zero. Se cunosc capacitățile calorice molare pentru apa lichidă și apa în stare de vapori egale, respectiv, cu 18 și $7{,}96\ cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Să se calculeze entalpia de vaporizare a apei la 100°C și 1 atm și să se compare cu valoarea experimentală $9713\ cal \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare. Se poate ajunge de la starea inițială $H_2O\ (l,\ 373\ K,\ 1\ atm)$ la starea finală $H_2O\ (g,\ 373\ K,\ 1\ atm)$ pe orice cale convenabil aleasă, deoarece ΔH este funcție de stare; astfel:

$$\begin{cases} H_2O(l, 373\ K, 1\ atm) \rightarrow H_2O(l, 273\ K, 1\ atm);\ \Delta H_1 \\ H_2O(l, 273\ K, 1\ atm) \rightarrow H_2O(l, 273\ K, 4{,}58\ mm\ Hg);\ \Delta H_2 \\ H_2O(l, 273\ K, 4{,}58\ mm\ Hg) \rightarrow H_2O(g, 273\ K, 4{,}58\ mm\ Hg);\ \Delta H_3 \\ H_2O(g, 273\ K, 4{,}58\ mm\ Hg) \rightarrow H_2O(g, 373\ K, 4{,}58\ mm\ Hg);\ \Delta H_4 \\ H_2O(g, 373\ K, 4{,}58\ mm\ Hg) \rightarrow H_2O(g, 373\ K, 1\ atm);\ \Delta H_5 \end{cases}$$

$$\Delta H^0_{vap} = \sum_1^5 \Delta H_i$$

$$\Delta H_1 = \int_{373}^{273} C_p(H_2O, l)\ dT = -1800\ cal \cdot mol^{-1};\ \Delta H_2 = 0\ \text{(pentru comprimarea lichidului)};\ \Delta H_3 = 10726{,}2\ cal \cdot mol^{-1}\ \text{(se dă)};$$

$\Delta H_4 = \int_{273}^{373} C_p(H_2O, g)\, dT = 796$ cal · mol^{-1}; $\Delta H_5 = 0$ (pentru expandarea izotermă a unui gaz ideal). Deci:

$\Delta H^\circ_{vap} = 9722$ cal · mol^{-1}. Concordanța cu valoarea experimentală (9713 cal · mol^{-1}) este bună.

14. Transformarea staniului alb în staniu gri are loc la 19°C. Căldura de transformare la 0°C este 532 cal · atg^{-1}. Capacitățile calorice molare ale celor două forme alotropice, măsurate de Brönsted, între 80—288 K, au următoarele valori (cal · mol^{-1} · K^{-1}):

T(K)	79,8	94,8	197,2	248,4	273,0	288,1
C_p(alb)	4,64	5,07	6,23	6,36	6,39	6,40
C_p(gri)	3,80	4,30	5,71	5,87	5,90	5,91

Să se obțină o ecuație care să exprime variația cu temperatura a diferenței capacităților calorice molare ale celor două modificații alotropice.

Rezolvare.

T(K)	79,8	94,8	197,2	248,4	273,0	288,1
$\Delta C_p = C_{p(alb)} - C_{p(gri)}$	0,84	0,77	0,52	0,49	0,49	0,49

Pentru a obține o ecuație de forma $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ se folosește metoda celor mai mici pătrate. Se rezolvă sistemul:

$$\begin{cases} 6a + b\sum_1^6 T_i + c\sum_1^6 T_i^2 + d\sum_1^6 T_i^3 = \sum_1^6 \Delta C_{p_i} \\ a\sum_1^6 T_i + b\sum_1^6 T_i^2 + c\sum_1^6 T_i^3 + d\sum_1^6 T_i^4 = \sum_1^6 (\Delta C_{p_i} \cdot T_i) \\ a\sum_1^6 T_i^2 + b\sum_1^6 T_i^3 + c\sum_1^6 T_i^4 + d\sum_1^6 T_i^5 = \sum_1^6 (\Delta C_{p_i} \cdot T_i^2) \\ a\sum_1^6 T_i^3 + b\sum_1^6 T_i^4 + c\sum_1^6 T_i^5 + d\sum_1^6 T_i^6 = \sum_1^6 (\Delta C_{p_i} \cdot T_i^3), \end{cases}$$

în raport cu a, b, c, d, după înlocuirea următoarelor valori numerice:

$\sum_1^6 T_i = 1{,}1813 \times 10^3$; $\sum_1^6 T_i^2 = 2{,}7347 \times 10^5$; $\sum_1^6 T_i^3 = 6{,}8614 \times 10^7$;

$\sum_1^6 T_i^4 = 1{,}7884 \times 10^{10}$; $\sum_1^6 T_i^5 = 4{,}7560 \times 10^{12}$; $\sum_1^6 T_i^6 = 1{,}2805 \times 10^{15}$;

$\sum_1^6 \Delta C_{p_i} = 3{,}60$; $\sum (\Delta C_{p_i} \cdot T_i) = 6{,}3922 \times 10^2$; $\sum_1^6 (\Delta C_{p_i} \cdot T_i^2) =$

$= 1{,}3991 \times 10^5$; $\sum_1^6 (\Delta C_{p_i} \cdot T_i^3) = 3{,}4267 \times 10^7$. Se obține ecuația :

$$\Delta C_p = 1{,}2892 - 7{,}121 \times 10^{-3}\, T + 19{,}12 \times 10^{-6}\, T^2 - 1{,}389 \times 10^{-8}\, T^3$$

3.2. Termodinamica reacțiilor chimice

3.2.1. Termochimie

Partea din termodinamica chimică care se ocupă cu studiul efectelor termice ale reacțiilor chimice, avînd la bază principiul întîi al termodinamicii este *termochimia*.

Cantitățile de căldură degajate sau absorbite în cursul reacțiilor chimice (exoterme, respectiv endoterme) la volum constant sau la presiune constantă sînt denumite *efect termic izocor* (Q_V) *și efect termic izobar* (Q_p) :

$$(đQ)_V = dU\,; \quad Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \qquad (3.42)\,;$$

$$(đQ)_p = dH\,; \quad Q_p = \Delta H = H_2 - H_1. \qquad (3.43)$$

Între aceste două categorii de efecte termice există relația :

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \qquad (3.44)$$

Pentru o reacție în fază gazoasă (gaze ideale)

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)\, RT \qquad (3.45),$$

ar pentru reacții în fază lichidă sau solidă : $\Delta H \cong \Delta U$ (3.46)

(Δn este variația numărului de moli în cursul reacției).

De cele mai multe ori, reacțiile chimice se produc la presiune constantă și, din această cauză, în continuare ne vom referi în special la variația entalpiei reacțiilor chimice.

Conform *legii lui Hess*, cunoscută și sub numele de *legea stărilor inițială și finală* și enunțată înainte de formularea principiului întîi al termodinamicii, variația de entalpie produsă în cursul unei reacții chimice nu depinde de drumul pe care evoluează sistemul, ci numai de starea inițială și finală a sistemului. De fapt, această lege decurge din însăși definiția funcției de stare (și entalpia este o funcție de stare), indiferent dacă se referă la un proces fizic (v. cap. 3.1) sau la o reacție chimică.

Ecuațiile reacțiilor chimice pentru care sînt menționate entalpiile corespunzătoare se numesc *ecuații termochimice*. Cu ecuațiile termochimice se pot efectua operații algebrice obișnuite. În ecuațiile termochimice trebuie menționată starea de agregare a substanțelor participante la reacție, forma alotropică, polimorfă, iar pentru soluții, concentrația. Reacțiile endoterme au efect termic pozitiv, reacțiile exoterme au efect termic negativ. Se obișnuiește să se noteze efectul termic (căldura de reacție) în dreapta reacțiilor.

În funcție de natura procesului fizico-chimic, efectul termic care îl însoțește a primit diferite denumiri : căldură de formare, căldură de descompunere, căldură de izomerizare, căldură de ardere, căldură de hidrogenare etc.

Prin *căldură de formare* se înțelege efectul termic care însoțește formarea unui mol de substanță din elementele componente în stare stabilă la presiune și temperatură constante sau la volum ș. temperatură constante. Dacă procesul este izobar, căldura de formare va fi chiar variația entalpiei la formarea unui mol de substanță din elemente (ΔH_f). Pentru elemente, convențional, căldura de formare în stare standard este nulă ($\Delta H^\circ_{f,\,elem} = 0$). Menționăm că au entalpie de formare pozitivă substanțele instabile din punct de vedere termodinamic.

Căldura de formare din atomi este efectul termic care însoțește formarea unui mol de substanță din atomii liberi ai elementelor componente (pentru 25°C și 1 atm — condițiile sînt standard). Pentru moleculele biatomice energia de formare din atomi liberi este egală cu energia legăturii și, totodată, cu energia de disociere a legăturii.

Efectul termic al unei reacții chimice se poate determina experimental sau se poate calcula cunoscînd căldurile de formare sau de ardere ale tuturor substanțelor participante la reacție (pentru definirea căldurii de ardere v. cap. 10). Astfel, pentru o reacție generală de forma cunoscută : $\sum \nu_i A_i = \sum \nu'_i A'_i$, legea lui Hess, exprimînd bilanțul caloric, se poate scrie :

$$\Delta H = \sum_{\mathrm{P}} \nu' \Delta H'_f - \sum_{\mathrm{R}} \nu \Delta H_f \qquad (3.47)$$

(P — produși de reacție, R — reactanți), ceea ce înseamnă că efectul termic al reacției la presiune constantă este egal cu diferența dintre entalpiile de formare ale produșilor finali ai reacției și reactanților, ținînd cont de coeficienții stoechiometrici ai ecuației reacției.

Sau, dacă se cunosc căldurile de ardere, efectul termic al reacției chimice la presiune constantă este egal cu diferența dintre căldurile de ardere ale reactanților și produșilor finali ai reacției, ținînd, de asemenea, cont de coeficienții stoechiometrici ai ecuației reacției :

$$\Delta H = \sum_{\mathrm{R}} \nu \Delta H_a - \sum_{\mathrm{P}} \nu' \Delta H'_a \qquad (3.48)$$

Aceste relații pot fi folosite și pentru calculul entalpiei de formare pentru una din substanțele participante la reacție, atunci cînd se cunosc efectul termic al reacției și entalpiile de formare ale tuturor celorlalte substanțe.

Similar, pentru procese izocore, căldura de reacție va fi :

$$\Delta U = \sum_{\mathrm{P}} \nu' \Delta U'_f - \sum_{\mathrm{R}} \nu \Delta U_f \qquad (3.49)$$

Entalpiile de formare standard ($\Delta H^\circ_{f,298}$) la $p = 1$ atm și $T = 298{,}15$ K sînt tabelate pentru un număr mare de combinații anorganice și organice.

În literatură se întîlnesc și *valori ale entalpiei de reacție referitoare la* 0 K (obținute din date spectroscopice) sau la 0°C. Pentru calcule aproximative, dar, totuși, suficient de exacte, se poate neglija variația cu temperatura, mai ales la temperaturi mici, astfel încît $\Delta H_{298} \cong \Delta H_{273}$ și chiar $\Delta H_{298} \cong \Delta H_0$.

Se găsesc, de asemenea, tabelate valorile funcției de entalpie $(H^\circ - H^\circ_0)/T$ referitoare la entalpia sau energia de zero la 0 K ($H^\circ_0 = U^\circ_0$, în general).

Atunci cînd din tabele lipsesc datele necesare calculului, se folosesc o serie de reguli semiempirice.

În cazul unor combinații asemănătoare se observă anumite regularități în șirul valorilor entalpiilor de formare. Literatura cuprinde numeroase corelări comparative ale entalpiilor de formare sau corelări ale entalpiilor standard de formare cu diferite alte proprietăți ale unor compuși anorganici etc.

De exemplu, pentru combinații anorganice cu un anumit element comun se folosește *regula lui Kapustinsky* :

$$\Delta H^\circ_f/z = a \lg Z + b \qquad (3.50)$$

Energia de disociere D (A—B) a unei legături chimice A—B este cantitatea de energie necesară ruperii legăturii respective dintr-un anumit compus ; valoarea energiei de disociere depinde de poziția legăturii în moleculă.

Energia de legătură E (A—B) (căldura de formare a unei legături chimice A—B) este valoarea medie a energiilor de disociere pentru un anumit tip de legătură. Pentru aceeași legătură, energia de legătură are valori diferite, deși apropiate între ele, în diferiți compuși ; de aceea, în calcule, se utilizează, de obicei, media acestor valori. (Numai pentru moleculele biatomice energia de legătură este egală cu energia de disociere).

De exemplu, energiile de disociere pentru cele patru legături C—H din CH_4 au valori diferite, în funcţie de poziţia în moleculă a legăturii C—H care se rupe:

$$CH_{4(g)} \rightarrow CH_{3(g)} + H_{(g)}, \qquad D_1(C-H) = 103 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$CH_{3(g)} \rightarrow CH_{2(g)} + H_{(g)}, \qquad D_2(C-H) = 89 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$CH_{2(g)} \rightarrow CH_{(g)} + H_{(g)}, \qquad D_3(C-H) = 123 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$CH_{(g)} \rightarrow C_{(g)} + H_{(g)}, \qquad D_4(C-H) = 81 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valoarea medie folosită în calcule este $D(C-H) = (\sum D_i)/4 = 99 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Energiile de legătură sînt tabelate; în mod obişnuit sînt date la 298 K.

Folosind valorile energiilor de legătură şi ale energiilor de disociere indicate în literatură şi acceptînd principiul aditivităţii lor, se pot calcula:

— căldurile de formare standard ale substanţelor, ca diferenţă între suma valorilor energiilor de disociere în atomi ale elementelor care participă la reacţia de formare şi suma valorilor energiilor legăturilor care se formează;

— căldura de reacţie, ca diferenţă între suma energiilor legăturilor rupte şi suma energiilor legăturilor formate;

— energiile de legătură pentru alte tipuri de legături existente în moleculă.

Entalpia standard de reacţie (ΔH°_T) (deobicei $T = 298$ K) se poate determina:

— din date termochimice (tabelate sau determinate experimental) şi anume: din valori ale entalpiilor de formare standard ale reactanţilor şi produşilor finali ai reacţiei; din relaţia de definiţie; din valori ale căldurilor de ardere ale substanţelor participante la reacţie; din valori ale entalpiilor standard ale altor reacţii prin combinare lineară;

— folosind valorile energiilor de legătură;

— din date de echilibru al reacţiilor (v. cap. 3.2.3);

— folosind ecuaţii generale de calcul indicate în literatură pentru anumite categorii de compuşi (v. cap. 3.2.4).

Legea lui Kirchhoff exprimă variaţia cu temperatura a entalpiei unei reacţii chimice:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \sum_{\mathrm{P}} \nu' C'_p - \sum_{\mathrm{R}} \nu C_p = \Delta C_p(T) \qquad (3.51)$$

După integrare între două temperaturi T_1 şi T_2, se obţine:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T)\, \mathrm{d}T \qquad (3.52)$$

Similar, variația efectului termic izocor cu temperatura este redată de relația:

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v(T)\,\mathrm{d}T \qquad (3.53)$$

Dacă, pe lîngă reacția chimică, se produc și transformări de fază, se introduc în calcule efectele termice corespunzătoare acestora.

Exemple de calcul

15. Să se calculeze căldura de formare standard la 298 K a 2,2,4-trimetilpentanului (*g*) (*i*-octan), cunoscînd următoarele călduri de reacție la 1 atm și 298 K:

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$; $\quad \Delta H_1^\circ = -94{,}05$ kcal;

$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$; $\quad \Delta H_2^\circ = -68{,}31$ kcal;

$C_8H_{18(g)} + 25/2\ O_{2(g)} \rightarrow 8\ CO_{2(g)} + 9H_2O_{(l)}$; $\quad \Delta H_3^\circ = -1315{,}30$ kcal.

Rezolvare. Reacția de formare a

$$C_8H_{18}\,(H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3) \text{ este:}$$

$$8\,C_{(gr)} + 9\,H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{18(g)}; \quad \Delta H_4^0$$

1) valoarea entalpiei standard a acestei reacții, care reprezintă tocmai entalpia standard de formare a *i*-octanului (ΔH_4°), se poate obține folosind legea lui Hess:

$$\Delta H_4^0 = \sum_R \nu \Delta H_a^0 - \sum_P \nu' H_a'^\circ = 8\,\Delta H^\circ_{a,C(gr)} + 9\,\Delta H^\circ_{a,H_2(g)} - \Delta H^\circ_{a,C_8H_{18}(g)} =$$

$$= 8\,\Delta H_1^\circ + 9\,\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = -51{,}89 \text{ kcal} =$$

$$= -217{,}10 \text{ kJ} \Rightarrow -51{,}89 \text{ kcal/mol } C_8H_{18(g)}$$

2) la același rezultat se ajunge dacă se combină linear ecuațiile date în enunț, pentru a obține ecuația reacției de formare a C_8H_{18}; astfel: prima ecuație se înmulțește cu (8), a doua cu (9),

a treia cu (-1) și se însumează ; aceleași operații algebrice se efectuează și cu entalpiile corespunzătoare de reacție :

$8C_{(s)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 8CO_{2(g)}$; $\quad 8\Delta H_1^\circ = -752{,}4$ kcal

$9H_{2(g)} + 9/2\ O_{2(g)} \rightarrow 9H_2O_{(l)}$; $\quad 9\Delta H_2^\circ = -614{,}79$ kcal

$8CO_{2(g)} + 9H_2O_{(l)} \rightarrow C_8H_{18(g)} + 25/2\ O_{2(g)}$; $\quad -\Delta H_3^\circ = 1315{,}30$ kcal

---

$\sum : 8C_{(gr)} + 9H_{2(g)} \rightarrow C_8H_{18(g)}$; $\quad \Delta H_4^\circ = 8\Delta H_1^\circ + 9\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ =$

$= -51{,}89$ kcal

$\Rightarrow -51{,}89$ kcal/mol $C_8H_{18(g)}$

3) dacă se aplică legea lui Hess celei de-a treia ecuații din enunț, se obține căldura de formare a *i*-octanului, cunoscînd efectul termic al reacției și toate celelalte călduri de formare :

$$\Delta H_3^\circ = \sum_P \nu' \Delta H_f^0 - \sum_R \nu \Delta H_f^\circ = 8\Delta H_{f,CO_{2(g)}}^\circ + 9\Delta H_{f,H_2O_{(l)}}^\circ - \Delta H_{f,C_8H_{18(g)}}^\circ \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_{f,C_8H_{18(g)}}^\circ = 8\Delta H_1^\circ + 9\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = -51{,}89 \text{ kcal/mol } C_8H_{18(g)}$$

16. Să se calculeze căldura de formare standard și căldura de ardere a propenei cunoscînd ΔH_{298}° pentru următoarele reacții :

$C_3H_{6(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_3H_{8(g)}$; $\quad \Delta H_1^\circ = -30{,}1$ kcal ;

$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$; $\quad \Delta H_2^\circ = -530{,}6$ kcal ;

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$; $\quad \Delta H_3^\circ = -\ 94{,}05$ kcal ;

$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$; $\quad \Delta H_4^\circ = -\ 68{,}31$ kcal.

Rezolvare : Pentru a obține ecuația reacției de formare a $C_3H_{6(g)}$ adică : $3C_{(s)} + 3H_{2(g)} \rightarrow C_3H_{6(g)}$; ΔH_5°,
se adună : prima ecuație multiplicată cu (-1), a doua cu (-1), a treia cu (3) și a patra cu (4) ; deci $\Delta H_5^\circ = -\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ + 3\Delta H_3^\circ + 4\Delta H_4^\circ = 5{,}31$ kcal. Căldura de formare standard a propenei este 5,31 kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Căldura sa de ardere va fi efectul termic al reacției :

$C_3H_{6(g)} + 9/2\ O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$; ΔH_6°.

ΔH_6° se calculează aplicînd legea lui Hess :

$$\Delta H_6^\circ = 3\Delta H_3^\circ + 3\Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_4^\circ = -\ 492{,}39 \text{ kcal.}$$

Căldura de ardere în condiții standard a propenei va fi $-492{,}39$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

17. Căldurile de formare pentru Na_2O, MgO și Al_2O_3 în stare cristalină sînt, respectiv, $-99{,}5$; $-162{,}8$; -380 kcal $\cdot$ mol^{-1}. Calculați căldura de formare pentru SiO_2. Comparați cu valoarea tabelată -203 kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare. Se folosește regula lui Kapustinsky, conform căreia :

$$\Delta H_f^0/z = a \lg Z + b.$$

Constantele a, b, specifice fiecărui grup de substanțe similare conținînd un element comun — aici oxigenul —, se pot determina prin calcul sau grafic. $\Delta H_f^\circ/z$ reprezintă căldura de formare raportată la 1 echivalent gram de substanță ; numerele de ordine Z pentru Na, Mg, Al, Si, sînt 11, 12, 13, 14. Se rezolvă sistemul de trei ecuații de tipul indicat mai sus. Se obține :

$\Delta H_f^0/z = 499{,}40 \lg Z - 620{,}34$, de unde pentru $Z = 14$, rezultă $\Delta H^\circ_{f,SiO_{2(cr)}} = -191{,}85$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Considerăm satisfăcătoare concordanța cu valoarea experimentală.

18. Într-o bombă calorimetrică se ard 38,3 g nitrobenzen (l) la 25°C ; se degajă 230,5 kcal. Calculați entalpia de formare standard a nitrobenzenului (l).

Rezolvare. Căldura de ardere la volum constant a nitrobenzenului este $\Delta U^\circ_{298} = -230{,}5 \times 123/38{,}3 = -740{,}248$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Căldura de ardere la presiune constantă va fi : $\Delta H^\circ_{298} = \Delta U^\circ_{298} + (\Delta n) RT$. Pentru reacția de ardere : $2\,C_6H_5NO_{2(l)} + 25/2\ O_{2(g)} \rightarrow 12\,CO_{2(g)} + 5\,H_2O_{(l)} + N_{2(g)}$, variația numărului de moli va fi $\Delta n = 0{,}25$ moli/1 mol nitrobenzen. Deci :

$$\Delta H^\circ_{298} = -740{,}099 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2\Delta H^\circ_{298} = 12(\Delta H^\circ_{f,CO_{2(g)}}) + 5(\Delta H^\circ_{f,H_2O_{(l)}}) - 2(\Delta H^\circ_{f,C_6H_5NO_{2(l)}}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{f,C_6H_5NO_{2(l)}} = 5{,}024 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

19. Să se obțină o expresie pentru dependența de temperatură a efectului termic al reacției de prăjire a piritei, valabilă între 0—500°C. Să se calculeze efectul termic al reacției la 400°C. Se dau căldurile de formare standard la 298 K pentru $FeS_{2(s)}$, $Fe_2O_{3(s)}$, $SO_{2(g)}$ (în kcal $\cdot$ mol^{-1}), egale, respectiv, cu $-35{,}5$; $-198{,}5$; $-70{,}92$, precum și expresiile capacităților calorice molare (cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}) :

$C_{p,FeS_{2(s)}} = 10{,}7 + 0{,}01336\ T$ (între 273—773 K) ;

$C_{p,Fe_2O_{3(s)}} = 24{,}72 + 0{,}01604\ T - 423400\ T^{-2}$ (între 273—1098 K) ;

$C_{p,O_{2(g)}} = 6{,}13 + 0{,}00299\ T - 8{,}06 \times 10^{-7}\ T^2$ (între 273—2073 K) ;

$C_{p,SO_{2(g)}} = 8{,}12 + 0{,}006825\ T - 2{,}103 \times 10^{-6}\ T^2$ (între 273—2073 K).

Rezolvare. Se folosește legea lui Kirchhoff:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T)\, \mathrm{d}T.$$

Ecuația reacției de prăjire a piritei este:

$$4FeS_{2(s)} + 11O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + 8SO_{2(g)};\ \Delta H_{T_1} = \Delta H^\circ_{298} = -822{,}36 \text{ kcal.}$$

$$\Delta C_p = 4{,}17 + 3{,}5 \times 10^{-4} T - 7{,}958 \times 10^{-6} T^2 - 8{,}468 \times 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H_{T_2} = -822360 + 4{,}17(T_2 - T_1) + 1{,}75 \times 10^{-4}(T_2^2 - T_1^2) -$$
$$- 2{,}6526 \times 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) + 8{,}468 \times 10^5 (1/T_2 - 1/T_1) \text{ (cal).}$$

Cu $T_1 = 298$ K și $T_2 = T$, obținem:

$$\Delta H_T = -826389{,}5 + 4{,}17\, T + 1{,}75 \times 10^{-4}\, T^2 - 2{,}6526 \times 10^{-6}\, T^3 +$$
$$+ 8{,}468 \times 10^5\, T^{-1} \text{(cal)}$$

Deci: $\Delta H_{673\,K} = -823{,}054$ kcal.

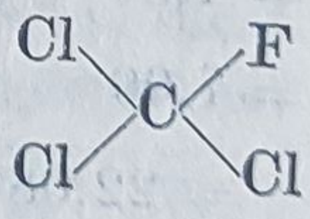
20. Să se calculeze efectul termic în condiții standard, raportat la 1 kg Fe metalic, pentru reacția de obținere aluminotermică a ferului. Ce cantitate de căldură se degajă dacă se folosesc în reacție 500 g Al? Se dau $\Delta H^0_{f,298}$ pentru $Fe_2O_{3(s)}$ și $Al_2O_{3(s)}$ egale, respectiv, cu $-198{,}5$ și -380 kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare. $Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)}$

$\Delta H^\circ_{298} = -181{,}5$ kcal/2 mol $Fe_{(s)} = -1620{,}50$ kcal/1kg Fe metalic

$\Delta H^\circ_{298} = -181{,}5$ kcal/2 mol $Al_{(s)} = -1680{,}55$ kcal/500 g Al metalic.

21. Folosind valorile energiilor de legătură, să se calculeze căldurile de formare standard pentru următoarele fluide frigorifice: freon 11 ($CFCl_3$), freon 13 (CF_3Cl), freon 22 (CHF_2Cl), freon 113 ($C_2F_3Cl_3$) și freon 114 ($C_2F_4Cl_2$). Se dau energiile de legătură (kcal $\cdot$ mol^{-1}): E(C—Cl) = 78; E(C—F) = 116; E(C—H) = 99,2; E(C—C) = 81,2; E(F—F) = 37,6; E(Cl—Cl) = 58; E(H—H) = = 104,2 și energia de sublimare a grafitului, E(C—C, *gr*, *sb*) = = 171 kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare. $CFCl_3$ are formula structurală  și reacția de formare:

$$C_{(gr)} + 1/2\, F_{2(g)} + 3/2\, Cl_{2(g)} \rightarrow CFCl_{3(g)};$$

$$\Delta H^\circ_f = E(\text{C—C, } gr, \text{ } sb) + 1/2\, E(\text{F—F}) + 3/2\, E(\text{Cl—Cl}) -$$
$$- (3\, E(\text{C—Cl}) + E(\text{C—F})) = -73{,}2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru CF_3Cl:

$$C_{(gr)} + 1/2Cl_{2(g)} + 3/2F_{2(g)} \rightarrow CClF_{3(g)};$$

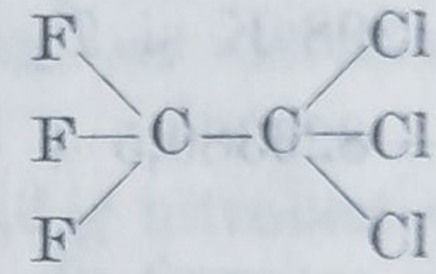
$$\Delta H_f^\circ = E(C{-}C,\ gr,\ sb) + 1/2\ E(Cl{-}Cl) + 3/2\ E(F{-}F) -$$
$$- (E(C{-}Cl) + 3\ E(C{-}F)) = -169{,}6\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru CHF_2Cl:

$$C_{(gr)} + 1/2H_{2(g)} + F_{2(g)} + 1/2Cl_{2(g)} \rightarrow CHF_2Cl_{(g)};$$

$$\Delta H_f^\circ = E(C{-}C,\ gr,\ sb) + 1/2E(H{-}H) + E(F{-}F) +$$
$$+ 1/2E(Cl{-}Cl) - (E(C{-}H) + E(C{-}Cl) + 2E(C{-}F)) =$$
$$= -119{,}5\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pentru $C_2F_3Cl_3$ cu formula structurală:



$$2C_{(gr)} + 3/2F_{2(g)} + 3/2Cl_{2(g)} \rightarrow C_2F_3Cl_{3(g)},$$

$$\Delta H_f^\circ = 2E(C{-}C,\ gr,\ sb) + 3/2\ E(F{-}F) + 3/2\ E(Cl{-}Cl) -$$
$$- (E(C{-}C) + 3\ E(C{-}F) + 3\ E(C{-}Cl)) = -177{,}8\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru $C_2F_4Cl_2$:

$$2C_{(gr)} + 2F_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow C_2F_4Cl_{2(g)};$$

$$\Delta H_f^\circ = 2E(C{-}C,\ gr,\ sb) + 2\ E(F{-}F) + E(Cl{-}Cl) -$$
$$- (E(C{-}C) + 4\ E(C{-}F) + 2\ E(C{-}Cl)) =$$
$$= -226{,}0\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

22. Să se calculeze căldura de reacție la 1000°C pentru reacția: $2Al_{(s)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$, cunoscînd căldura de formare în condiții standard la 298 K a $Al_2O_{3(s)}$ egală cu $-380\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, temperatura de topire a Al 658°C, temperatura de fierbere a Al 2494°C, căldura latentă de topire a Al 2565 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, precum și următoarele relații pentru capacitățile calorice molare ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$):

$C_{p,Al_{(s)}} = 4{,}80 + 3{,}22 \times 10^{-3}\ T$ (între 273—931 K);

$C_{p,Al_{(l)}} = 7{,}00$ (între 931—1273 K);

$C_{p,Al_2O_{3(s)}} = 22{,}08 + 8{,}971 \times 10^{-3}\ T - 5{,}225 \times 10^5\ T^{-2}$
(între 273—1973 K);

$C_{p,O_{2(g)}} = 6{,}13 + 2{,}99 \times 10^{-3}\ T - 8{,}06 \times 10^{-7}\ T^2$
(între 273—2073 K).

Rezolvare. Se folosește legea lui Kirchhoff și se ține seama de faptul că, în intervalul de temperatură 298—1273 K, are loc topirea Al (931 K), dar nu se ajunge la fierberea sa (2767 K) :

$$\Delta H^\circ_{1273} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1273} \Delta C_p(T)\, \mathrm{d}T\,;$$

$$\Delta H^\circ_{1273} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{931} (C_{p,\mathrm{Al_2O_{3(s)}}} - 2\, C_{p,\mathrm{Al}_{(s)}} - 3/2\, C_{p,\mathrm{O_{2(g)}}})\, \mathrm{d}T +$$

$$+ 2\, L_{t,\mathrm{Al}} + \int_{931}^{1273} (C_{p,\mathrm{Al_2O_{3(s)}}} - 2\, C_{p,\mathrm{Al}_{(l)}} - 3/2\, C_{p,\mathrm{O_{2(g)}}})\, \mathrm{d}T \quad \text{sau}$$

$$\Delta H^\circ_{1273} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1273} (C_{p,\mathrm{Al_2O_{3(s)}}} - 3/2\, C_{p,\mathrm{O_{2(g)}}})\, \mathrm{d}T -$$

$$- 2\left(\int_{298}^{931} C_{p,\mathrm{Al}_{(s)}}\, \mathrm{d}T - L_t + \int_{931}^{1273} C_{p,\mathrm{Al}_{(l)}}\, \mathrm{d}T\right)$$

Înlocuirea valorilor numerice din text conduce la :

$$\Delta H^\circ_{298} = -380 \text{ kcal}\,;\ \Delta H^\circ_{1273} = -372{,}763 \text{ kcal}.$$

23. Se dau următoarele călduri de formare din elemente în stare standard :

$$\Delta H^\circ_{f,\mathrm{H_2O_{(g)}}} = -57{,}800 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\,;\ \Delta H^\circ_{f,\mathrm{OH}_{(g)}} = 10{,}031 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\,;$$

$$\Delta H^\circ_{f,\mathrm{O}_{(g)}} = 59{,}472 \text{ kcal}\cdot\text{atg}^{-1}\,;\ \Delta H^\circ_{f,\mathrm{H}_{(g)}} = 52{,}068 \text{ kcal}\cdot\text{atg}^{-1}.$$

Să se calculeze energiile de disociere ale legăturilor O—H din H_2O și valoarea medie a energiei legăturii O—H.

Rezolvare :

$$\begin{cases} \mathrm{H_{2(g)}} \rightarrow 2\mathrm{H_{(g)}} & ;\ \Delta H_1 = 104{,}136 \text{ kcal} \\ \mathrm{O_{2(g)}} \rightarrow 2\mathrm{O_{(g)}} & ;\ \Delta H_2 = 118{,}944 \text{ kcal}. \\ \mathrm{H_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}} \rightarrow 2\mathrm{OH_{(g)}} & ;\ \Delta H_3 = 20{,}062 \text{ kcal}. \end{cases}$$

$$\overline{2\mathrm{H_{(g)}} + 2\mathrm{O_{(g)}} \rightarrow 2\mathrm{OH_{(g)}}\,;\quad \Delta H_4 = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 =}$$

$$= -203{,}018 \text{ kcal}.$$

$$\mathrm{H_{(g)}} + \mathrm{O_{(g)}} \rightarrow \mathrm{OH_{(g)}} \Rightarrow \frac{\Delta H_4}{2} = \Delta H_5 = -101{,}509 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Deci energia de disociere a celei de-a doua legături O—H din molecula H_2O este $+101{,}509$ kcal · mol^{-1}

$$\begin{cases} H_{(g)} + O_{(g)} \rightarrow OH_{(g)} & ; \quad \Delta H_5 = -101{,}509 \text{ kcal} \\ H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)} & ; \quad \Delta H_1 = 104{,}136 \text{ kcal} \\ O_{2(g)} \rightarrow 2O_{(g)} & ; \quad \Delta H_2 = 118{,}944 \text{ kcal} \\ H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} & ; \quad \Delta H_6 = -57{,}800 \text{ kcal} \end{cases}$$

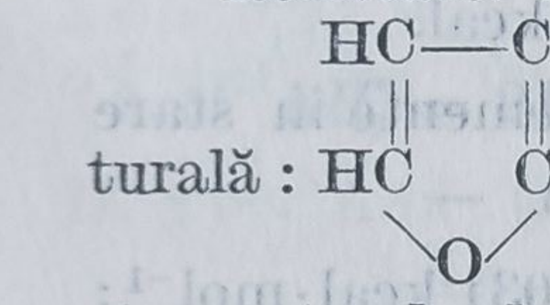
$$HO_{(g)} + H_{(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad ; \quad \Delta H_7 = -\Delta H_5 - \Delta H_1 - 1/2\Delta H_2 + \Delta H_6 = -119{,}899 \text{ kcal.}$$

Deci energia de disociere a primei legături O—H din molecula H_2O este $+119{,}899$ kcal · mol^{-1}.

Valoarea medie a energiei legăturii O—H va fi : $1/2\,(-119{,}899 - -101{,}509) = -110{,}704$ kcal · mol^{-1}.

24. Să se calculeze entalpia de formare standard a alcoolului furfurilic, substanță folosită ca oxidant în compoziția combustibililor pentru motoarele cu reacție, cunoscînd :

1) căldurile de ardere pentru $C_{(s)}$, $H_{2(g)}$ (cu formare de $H_2O_{(l)}$), alcool furfurilic$_{(l)}$, egale, respectiv, cu $-94{,}05$; $-68{,}32$; $-608{,}5$ kcal · · mol^{-1}, sau 2) căldurile de formare în stare standard pentru $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ și căldura de ardere a alcoolului furfurilic$_{(l)}$.

Rezolvare. 1) alcoolul furfurilic are următoarea formulă structurală :  ; reacția de formare din elemente în stare standard va fi :

$$5C_{(s)} + 3H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow C_5H_6O_{2(l)} \; ; \quad \Delta H_4.$$

Ecuația acestei reacții se obține prin combinarea următoarelor ecuații :

$$\begin{cases} C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} & ; \quad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal} ; \\ H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} & ; \quad \Delta H_2 = -68{,}32 \text{ kcal} ; \\ C_5H_6O_{2(l)} + 11/2O_{2(g)} \rightarrow 5CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} & ; \quad \Delta H_3 = -608{,}5 \text{ kcal.} \end{cases}$$

$$\Delta H_4 = 5\Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3 = -66{,}71 \text{ kcal sau: } -66{,}71 \text{ kcal/mol } C_5H_6O_{2(l)}$$

sau : 2) se aplică legea lui Hess celei de-a treia ecuații de mai sus ; se obține :

$$\Delta H_3 = 5\Delta H^\circ_{f,CO_{2(g)}} + 3\Delta H^\circ_{f,H_2O_{(l)}} - \Delta H^\circ_{f,C_5H_6O_{2(l)}},$$

de unde:

$$\Delta H^{\circ}_{f,C_5H_6O_{2(l)}} = \frac{5\Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3}{1 \text{ mol } C_5H_6O_{2(l)}} = -66{,}71 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25. Un furnal electric se încarcă cu 8 kg Mn_3O_4 și 3 kg cocs; se obțin 3,84 kg Mn, 2,08 kg MnO (zgură), CO. O parte din produșii inițiali rămîn netransformați. Să se calculeze căldura standard de reacție pentru încărcătura dată a furnalului. Se cunosc căldurile de formare standard pentru $Mn_3O_{4(s)}$, $C_{(cocs)}$, $MnO_{(s)}$, $CO_{(g)}$, egale, respectiv, cu -345; $-2{,}6$; $-96{,}5$; $-26{,}415$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare. reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$\begin{cases} Mn_3O_{4(s)} + 4C_{(cocs)} \rightarrow 3Mn_{(s)} + 4CO_{(g)} \\ Mn_3O_{4(s)} + C_{(cocs)} \rightarrow 3MnO_{(s)} + CO_{(g)} \\ Mn_3O_{4(s)} \rightarrow Mn_3O_{4(s)} \\ C_{(cocs)} \rightarrow C_{(cocs)} \end{cases}$$

Cunoscînd cantitățile inițiale de $Mn_3O_{4(s)}$ și $C_{(cocs)}$ și cantitățile de produși obținuți, pe baza unor calcule simple stoechiometrice se calculează cantitățile tuturor substanțelor prezente la sfîrșitul reacțiilor din furnal:

$Mn_3O_{4(s)}$: inițial 0,0349 kmol; netransformat 0,0041 kmol; reacționat 0,0308 kmol;

$C_{(cocs)}$: inițial 0,250 katg; netransformat 0,1561 katg; reacționat 0,0939 katg;

$MnO_{(s)}$: format 0,0293 kmol;

$CO_{(g)}$: format 0,0939 kmol;

$Mn_{(s)}$: format 0,0632 katg.

Deci, conținutul de căldură al produșilor finali formați în reacție va fi:

$$\Delta H^{\circ}_{MnO_{(s)}} = -2827{,}45 \text{ cal}; \quad \Delta H^{\circ}_{CO_{(g)}} = -2480{,}36 \text{ cal}.$$

Analog, pentru reactanții care participă efectiv la reacție:

$$\Delta H^{\circ}_{Mn_3O_{4(s)}} = -10626 \text{ cal}; \quad \Delta H^{\circ}_{C_{(cocs)}} = 244{,}14 \text{ cal}.$$

Prin urmare efectul termic al reacției pentru șarja dată va fi, conform legii lui Hess:

$$\Delta H^{\circ} = +5074{,}05 \text{ cal}.$$

3.2.2. Sensul reacțiilor chimice

Relația de definiție a entalpiei libere $G = H - TS$, precum și variația sa $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, sînt valabile pentru orice proces izoterm-izobar, deci și pentru reacțiile chimice în condiții izoterm-izobare. *Pentru orice proces spontan în sisteme termodinamice deschise, entalpia liberă de reacție totală* $\Delta G < 0$. În orice sistem cu o reacție chimică, $\Delta G_{P,T} = 0$ dacă sistemul este în stare de echilibru, $\Delta G_{P,T} < 0$ dacă reacția are loc în sensul direct (stînga-dreapta) și $\Delta G_{P,T} > 0$ dacă reacția evoluează în sens invers (dreapta-stînga). Practic, nu se calculează entalpia liberă de reacție totală, ci entalpia liberă standard $\Delta G^\circ_{P,T}$.

Pentru o evaluare rapidă a sensului natural al reacțiilor chimice, se folosește criteriul empiric, indicat în cap. 3.1.2, pentru valorile $\Delta G^\circ_{P,T}$.

Analog cu calcularea căldurilor de reacție conform legii lui Hess, se calculează și modificările valorilor celorlalte funcții termodinamice care caracterizează o reacție chimică : C_V, C_p, U, G, S, F ; astfel, de exemplu :

$$\Delta G_{T,P} = \sum_{\mathrm{P}} \nu' \Delta G'_{T,P} - \sum_{\mathrm{R}} \nu \Delta G_{T,P} \qquad (3.54);$$

$$\Delta S_{T,V} = \sum_{\mathrm{P}} \nu' S'_{T,V} - \sum_{\mathrm{R}} \nu S_{T,V} \text{ etc.} \qquad (3.55).$$

Entalpia liberă standard de reacție ΔG°_T se poate determina :

— din date termochimice (tabelate sau determinate experimental) și anume : din valori ale entalpiilor libere standard de formare pentru reactanți și produși finali de reacție ; din relația de definiție ; din valori ale entalpiilor libere de reacție standard pentru alte reacții, prin combinarea ecuațiilor reacțiilor pentru a obține ecuația reacției dorite ; din valorile funcției de entalpie liberă (obținute din funcția de entalpie tabelată) :

$$(G^\circ_T - H^\circ_0)/T = (H^\circ_T - H^\circ_0)/T - S^\circ_T = G^\circ_T/T - H^\circ_0/T \qquad (3.56)$$

raportată la 0 K, care depinde foarte puțin de temperatură, spre deosebire de ΔG°_T care variază mult cu temperatura ;

— din date de echilibru al reacțiilor (v. cap. 3.2.3.) ;

— folosind ecuații generale de calcul indicate în literatură pentru diferite reacții chimice sau compuși (v. cap. 3.2.4) ;

— prin măsurare directă (pentru reacțiile care decurg în pilele galvanice) (v. cap. 7).

Ecuațiile Gibbs și Helmholtz exprimă variația entalpiei libere ΔG, respectiv a energiei libere ΔF, în raport cu temperatura, sub formă diferențială:

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G/\partial T)_p \tag{3.57}$$

$$\Delta F = \Delta U + T(\partial \Delta F/\partial T)_V \tag{3.58}$$

Pentru un interval finit de temperatură, ecuațiile Gibbs și Helmholtz se integrează:

$$\mathrm{d}(\Delta G/T)/\mathrm{d}T = -\Delta H/T^2;\ \Delta G = -T\int(-\Delta H/T^2)\mathrm{d}T + IT \tag{3.59};$$

I este constanta de integrare care se determină cunoscînd ΔG la o temperatură dată, de exemplu 298 K, iar $\Delta H = \Delta H' + \int \Delta C_p(T)\,\mathrm{d}T$.

Final se obține expresia entalpiei libere de reacție pentru orice temperatură din intervalul în care este valabilă relația

$$C_p = a + bT + cT^2:$$

$$\Delta G_T = \Delta H' + (\Delta a)T\ln T - (\Delta b/2)T^2 - (\Delta c/6)T^3 + \ldots IT \tag{3.60}$$

(în aceste relații $\Delta H'$ are semnificația unei constante de integrare)

Exemple de calcul

26. Pentru reacția $1/2\mathrm{H}_{2(g)} + 1/2\mathrm{F}_{2(g)} \rightarrow \mathrm{HF}_{(g)}$ se dau: $\Delta H^0_{298} = -64{,}20$ kcal și $\Delta G^0_{298} = -64{,}70$ kcal, precum și relațiile de calcul pentru capacitățile calorice molare ($\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$):

$$C_{p,\mathrm{H}_{2(g)}} = 6{,}88 + 6{,}6\times10^{-5}T + 2{,}79\times10^{-7}T^2 \text{ (între } 273-2073\text{ K)};$$

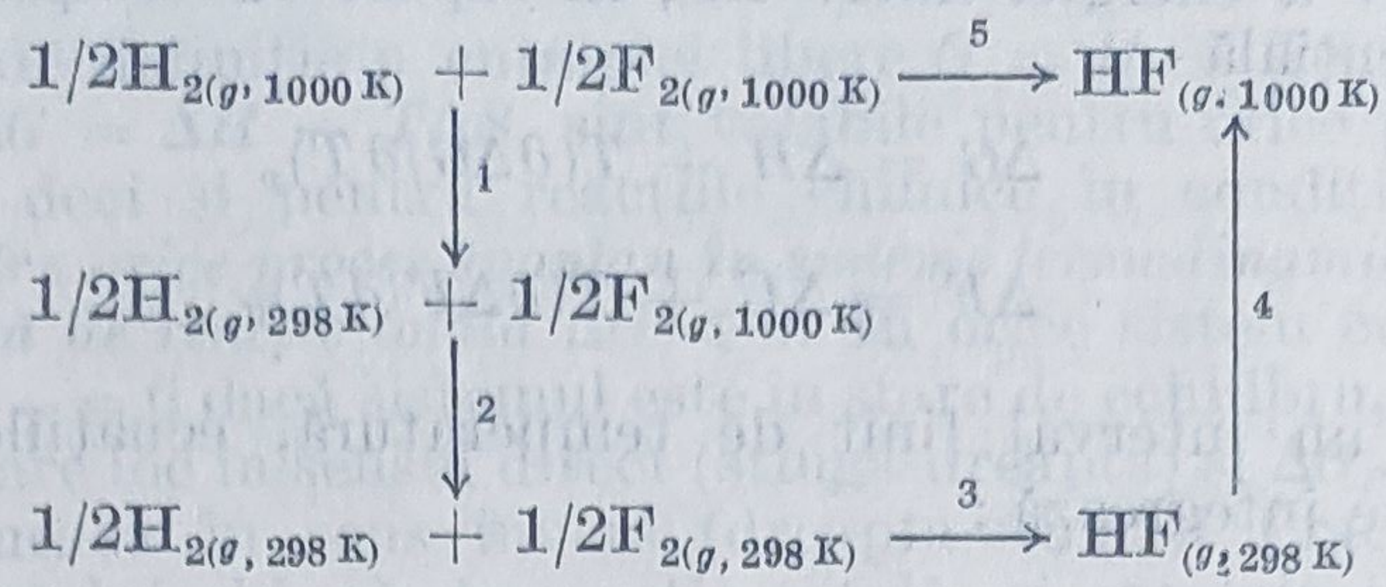
$$C_{p,\mathrm{F}_{2(g)}} = 6{,}50 + 1\times10^{-3}\,T \text{ (între } 300-3000\text{ K)};$$

$$C_{p,\mathrm{HF}_{(g)}} = 7{,}201 - 1{,}178\times10^{-3}\,T + 1{,}576\times10^{-6}T^2 - 3{,}760\times10^{-10}T^3 \text{ (între } 273-2000\text{ K)}.$$

Să se calculeze ΔH, ΔG, ΔS la 1000 K și 1 atm.

Rezolvare. Se poate imagina următoarea schemă pentru trecerea de la reactanții în fază gazoasă la 1000 K și 1 atm la HF în stare

gazoasă la 1000 K și 1 atm:



$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4.$$

$$\Delta H_1 = -1/2 \int_{298}^{1000} C_{p,\mathrm{H}_{2(g)}}\, \mathrm{d}T = -1/2 \int_{298}^{1000} (6{,}88 + 6{,}6\times10^{-5}T + 2{,}79\times10^{-7}T^2)\, \mathrm{d}T \ (\mathrm{cal});$$

$$\Delta H_2 = -1/2 \int_{298}^{1000} C_{p,\mathrm{F}_{2(g)}}\, \mathrm{d}T = -1/2 \int_{298}^{1000} (6{,}50 + 1\times10^{-3}T)\, \mathrm{d}T \ (\mathrm{cal});$$

$$\Delta H_3 \equiv \Delta H^0_{298} = -64200 \ \mathrm{cal};$$

$$\Delta H_4 = \int_{298}^{1000} C_{p,\mathrm{HF}_{(g)}}\, \mathrm{d}T = \int_{298}^{1000} (7{,}201 - 1{,}178\times10^{-3}T + 1{,}576\times10^{-6}T^2 - 3{,}76\times10^{-10}T^3)\, \mathrm{d}T \ (\mathrm{cal});$$

$$\Delta H_5 = -64200 + 0{,}511\ T - 8{,}555\times10^{-4}T^2 + 4{,}788\times10^{-7}\ T^3 - 9{,}4\times10^{-11}T^4 \Big|_{298}^{1000};$$

$$\Delta H_5 = -64247{,}95 \ \mathrm{cal} = \Delta H^0_{1000}$$

Pentru a calcula ΔG^0_{1000} se folosește ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\mathrm{d}(\Delta G/T)/\mathrm{d}T = -\Delta H/T^2$$

$$(\Delta G/T) = (-64200/T) - 0{,}511 \ln T + 8{,}555\times10^{-4}T - 2{,}394\times10^{-7}T^2 + 3{,}13\times10^{-11}T^3 + I$$

$$\Delta G = -64200 - 0{,}511\ T \ln T + 8{,}555\times10^{-4}T^2 - 2{,}394\times10^{-7}T^3 + 3{,}13\times10^{-11}T^4 + IT \quad (\mathrm{cal}).$$

Constanta de integrare I se determină cunoscînd: $\Delta G^0_{298} = -64700$ cal; se obține $I = -1$; deci:

$$\Delta G = -64200 - T - 0{,}511\, T \ln T + 8{,}555 \times 10^{-4} T^2 - 2{,}394 \times 10^{-7} T^3 + 3{,}13 \times 10^{-11} T^4 \text{ (cal)}$$

și $\Delta G^0_{1000} = -67049{,}31$ cal.

Dar $\Delta G^0_{1000} = \Delta H^0_{1000} - T\Delta S^0_{1000}$, de unde: $\Delta S^0_{1000} = 2{,}8$ cal $\cdot$ K^{-1}.

27. Se poate folosi aluminiu metalic pentru reducerea tetraoxidului de mangan, Mn_3O_4, în vederea obținerii manganului metalic?

Rezolvare. $3Mn_3O_{4(s)} + 8Al_{(s)} \rightarrow 4Al_2O_{3(s)} + 9Mn_{(s)}$.

Din tabelele de date termodinamice se iau valorile ΔG^0_{298} pentru $Mn_3O_{4(s)}$ și $Al_2O_{3(s)}$: $-319{,}5$ și $-357{,}8$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Deci:

$\Delta G^0_{reacție,298} = -472{,}7$ kcal < 0. Răspunsul este *da*, în condițiile menționate.

28. După care din următoarele două reacții decurge descompunerea apei oxigenate la temperatura de 25°C?

$$H_2O_{2(g)} \rightarrow H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (1)$$

$$H_2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} + 1/2O_{2(g)} \qquad (2)$$

Rezolvare. valorile ΔG^0_{298} pentru $H_2O_{2(g)}$ și $H_2O_{(l)}$ sînt $-24{,}73$ și $-56{,}68$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Deci ΔG^0_{298} (1) $= 24{,}73$ kcal > 0 și ΔG^0_{298} (2) $= -31{,}95$ kcal < 0. Descompunerea va decurge conform celei de-a doua ecuații chimice.

29. Este stabil aluminiul în atmosferă de dioxid de carbon?

Rezolvare. se calculează valoarea entalpiei libere standard pentru reacția:

$$4Al_{(s)} + 3CO_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)}.$$

Se cunosc ΔG^0_{298} pentru $CO_{2(g)}$ și $Al_2O_{3(s)}$ egale, respectiv, cu $-94{,}26$ și $-357{,}8$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

$\Delta G^0_{298,\ reacție} = -432{,}82$ kcal < 0. Răspunsul este *nu*, în condițiile menționate.

30. Pentru cracarea *n*-octanului (g) în *n*-butan și 1-butenă:

$$C_8H_{18(g)} \rightleftarrows C_4H_{10(g)} + C_4H_{8(g)}$$

se cunosc:

$\Delta G^0_{C_8H_{18}} = -62{,}780 + 0{,}2048\, T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1}); $\Delta G^0_{C_4H_{10(g)}} = -37{,}020 + 0{,}1024\, T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1}); $\Delta G^0_{C_4H_{8(g)}} = -5{,}200 + 0{,}0673\, T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1})

Să se discute din punct de vedere termodinamic, în ce condiții de temperatură, la presiunea de 1 atm, poate avea loc reacția de cracare?

Rezolvare. Se calculează $\Delta G^0_{reacție} = \Delta G^0_{C_4H_{10(g)}} + \Delta G^0_{C_4H_{8(g)}} - \Delta G^0_{C_8H_{18(g)}} = 20{,}560 - 0{,}0351\ T$ (kcal).

$\Delta G^0 = 0$ la $T = 586$ K. Deci, la temperaturi sub 586 K, $\Delta G^0 > 0$ și reacția este termodinamic imposibilă; la 586 K, care corespunde valorii zero a entalpiei libere standard, reacția poate începe; peste 586 K, $\Delta G^0 < 0$ și reacția devine termodinamic posibilă.

31. Va avea loc reacția dintre carbonat de sodiu și dioxid de siliciu la 1 atm și 291 K?

Rezolvare. $Na_2CO_{3(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow Na_2O \cdot SiO_{2(s)} + CO_{2(g)}$.

Se cunosc $\Delta H^0_{f,291}$ pentru substanțele participante la reacție în ordinea în care sînt scrise în ecuație, egale cu $-269{,}7$; $-203{,}3$; -374; $-94{,}05$ kcal $\cdot$ mol^{-1}; de asemenea, se cunosc valorile entropiilor standard S^0_{291} pentru aceleași substanțe, în aceeași ordine, la 291 K egale cu 32,5; 10,1; 27,2; 51,06 cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}.

Se calculează: $\Delta H^0_{291} = 4{,}95$ kcal și $\Delta S^0_{291} = 35{,}66$ cal $\cdot$ K^{-1}.

Rezultă: $\Delta G^0_{291} = \Delta H^0_{291} - T\Delta S^0_{291} = -5427$ cal < 0.

Reacția este deci, termodinamic posibilă. Din motive cinetice, însă, la temperatura camerei reacția, practic, nu are loc (viteza de reacție e prea mică).

32. Alcoolul etilic la încălzire se poate transforma în etenă sau în eter etilic. Care din cele două reacții vor avea loc la 25°C? Se dau $\Delta H^0_{f,298}$ pentru $C_2H_5OH_{(l)}$; $C_2H_{4(g)}$; $(C_2H_5)_2O_{(l)}$; $H_2O_{(l)}$ egale, respectiv, cu $-66{,}52$; $+12{,}56$; $-67{,}3$; $-68{,}35$ kcal $\cdot$ mol^{-1}; precum și S^0_{298} (pentru aceleași substanțe, în aceeași ordine) egale cu 38,0; 52,47; 60,9; 16,9 cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}.

Rezolvare. Dacă s-ar forma etenă: $C_2H_5OH_{(l)} \rightarrow C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)}$, atunci, conform legii lui Hess: $\Delta H^0_{298} = 10{,}73$ kcal;

$$\Delta S^0_{298} = 31{,}37 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ iar } \Delta G^0_{298} = 1382 \text{ cal} > 0.$$

Înseamnă că este termodinamic posibilă reacția inversă.

Dacă se formează eter etilic:

$$2C_2H_5OH_{(l)} \rightarrow (C_2H_5)_2O_{(l)} + H_2O_{(l)}$$

atunci:

$\Delta H^0_{298} = -2{,}61$ kcal; $\Delta S^0_{298} = 1{,}8$ cal $\cdot$ K^{-1} și $\Delta G^0_{298} = -3146$ cal < 0.

Reacția a doua este termodinamic posibilă în condițiile date.

33. Se poate forma metan din elementele sale componente la 1 atm și 900 K? Se cunosc:

$$\Delta H^0_{f,298(CH_{4(g)})} = -17{,}87 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1},$$

S^0_{298} pentru $C_{(gr)}$, $H_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$ egale, respectiv, cu 1,36; 31,23; 44,46 cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}, precum și ecuațiile capacităților calorice molare

$(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$:

$$C_{p,C(gr)} = 2{,}673 + 2{,}617 \times 10^{-3}\, T - 1{,}169 \times 10^{5} T^{-2}$$

(între 273—1373 K);

$$C_{p,H_{2(g)}} = 6{,}62 + 8{,}1 \times 10^{-4}\, T \text{ (între } 273\text{—}2500 \text{ K)};$$

$$C_{p,CH_{4(g)}} = 3{,}422 + 17{,}845 \times 10^{-3}\, T - 4{,}165 \times 10^{-6}\, T^{2}$$

(între 273—1473 K).

Rezolvare. Ecuația reacției de formare a metanului este:

$$C_{(gr)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$$

Pentru această reacție se calculează:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -17{,}87 \text{ kcal}; \quad \Delta S^{\circ}_{298} = -19{,}36 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \text{ și}$$

$$\Delta C_p(T) = C_{p,CH_{4(g)}} - C_{p,C_{(gr)}} - 2\, C_{p,H_{2(g)}} =$$

$$= -12{,}49 + 13{,}608 \times 10^{-3} T - 4{,}165 \times 10^{-6} T^{2} + 1{,}169 \times 10^{5} T^{-2}.$$

Se calculează ΔG°_{900} din valorile ΔH°_{900} și ΔS°_{900}:

$$\Delta H^{\circ}_{900} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{900} \Delta C_p(T)\, \mathrm{d}T \text{ (legea lui Kirchhoff).}$$

$$\Delta H^{\circ}_{900} = -21195 \text{ cal.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{900} = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{900} \frac{\Delta C_p(T)}{T}\, \mathrm{d}T = -25{,}9 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$\Delta G^{\circ}_{900} = 2115 \text{ cal} > 0$; deci, reacția este termodinamic imposibilă. La 900 K, metanul este termodinamic nestabil față de elementele componente în stare standard și are tendința de a se transforma în ele (pentru reacția inversă $\Delta G^{\circ}_{900} < 0$).

34. Să se calculeze ΔG° la 500 K pentru reacția de hidrogenare a acetilenei la etenă în fază gazoasă, folosind funcția de entalpie liberă și valorile entalpiei la 0 K.

Rezolvare. În tabele găsim valorile H°_{0} pentru $C_2H_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ și $C_2H_{4(g)}$ egale, respectiv, cu 54,33; 0; 14,52 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, precum și valorile funcției $\left(\frac{G^{\circ}_{0} - H^{\circ}_{0}}{T}\right)$ pentru substanțele participante la reacția dată, în aceeași ordine, egale cu: —44,51; —27,95; —48,74 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, la temperatura de 500 K.

Ecuația reacției care are loc este:

$$C_2H_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)};$$

funcția de entalpie liberă este:

$$\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{H^\circ - H_0^\circ}{T} - S^\circ; \quad \Delta\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = \frac{\Delta G^\circ}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T};$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + \Delta\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right).$$

Înlocuirea valorilor menționate mai sus conduce la $\Delta H_0^\circ = -39{,}81$ kcal; $\Delta((G^\circ - H_0^\circ)/T) = 23{,}72$ cal·K^{-1} și $\Delta G_{500}^\circ = -27{,}95$ kcal.

3.2.3. Calculul mărimilor termodinamice din date de echilibru

Entalpia de reacție se poate calcula din măsurători de constante de echilibru la diferite temperaturi, folosind *ecuația lui van't Hoff* (v. cap. 4):

$$\mathrm{d} \ln K/\mathrm{d}T = \Delta H^\circ/RT^2. \qquad (3.61)$$

Dacă entalpia de reacție este constantă într-un anumit interval de temperatură, ecuația se integrează și se obține:

$$\lg K = -(\Delta H^\circ/4{,}576)\,(1/T) + I \text{ (cu } \Delta H^\circ \text{ în cal)} \qquad (3.62)$$

Din panta dreptei $\lg K = f(1/T)$ se calculează ΔH°.

Entalpia liberă standard de reacție se calculează cu relația:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ (v. cap. 4)} \qquad (3.63)$$

iar entropia standard de reacție cu:

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T \qquad (3.64)$$

unde ΔH° și ΔG° sînt calculate din date de echilibru.

Exemple de calcul

35. Valoarea numerică a constantei de echilibru în funcție de presiuni parțiale, K_p, pentru formarea gazului de apă: $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$ este $2{,}78 \times 10^{-2}$ atm la 800 K. Vor reacționa vaporii de apă cu cărbunele pentru a forma gazul de apă la 5 atm?

Rezolvare. Se folosește relația :

$$\Delta G = 2{,}303\ RT\left(\lg\left(\frac{p_{CO}\cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)_{inițial} - \lg K_p\right)\ \text{(v. cap. 4)};$$

$$K_p = \left(\frac{p_{CO}\cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)_{ech} = 2{,}78\times10^{-2}\ \text{atm};$$

$$\left(\frac{p_{CO}\cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)_{inițial} = \frac{5\times5}{10} = 2{,}5\ \text{atm};\ \Delta G = 7153\ \text{cal} > 0.$$

Răspunsul este *nu*.

36. Pentru arderea etenei : $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ la 25°C, constanta de echilibru $K_p = 4\times10^{230}$ dovedește că echilibrul reacției este total deplasat spre dreapta. (*Reacția de ardere este, deci, practic ireversibilă, conducînd totdeauna la obținerea de CO_2 și H_2O ca produși finali ai reacției, deși, teoretic, ca orice reacție, și ea este reversibilă*). Calculați ΔG°_{298}, ΔH°_{298}, ΔS°_{298} pentru reacția directă. Se dau valorile căldurilor de formare standard la 298 K pentru $C_2H_{4(g)}$, $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$ egale, respectiv, cu 12,56 ; −94,05 ; −57,84 kcal · mol^{-1}.

Rezolvare. $\Delta G^\circ = -RT\ln K_p = -4{,}576\ T\lg K_p = -314{,}46$ kcal, valoare care reprezintă, în același timp, lucrul util al reacției. $\Delta H^\circ_{298} = -316{,}34$ kcal (calculată, conform legii lui Hess, cu valorile date în enunț);

$$\Delta S^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298})/T = -6{,}308\ \text{cal}\cdot\text{K}^{-1}.$$

37. Pentru hidrogenarea etenei : $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)}$ s-au obținut următoarele rezultate :

t(°C)	400	425	475	550	625	675	700
lg K_p	3,824	3,452	2,812	2,000	1,288	0,892	0,708

Căldurile standard de formare la 298 K pentru $C_2H_{4(g)}$ și $C_2H_{6(g)}$ sînt 12496 și −20236 cal · mol^{-1}. Pentru reacția directă obțineți o ecuație $\Delta G^\circ = f(T)$ și calculați ΔG°_{800}, dacă se cunosc $C_p(T)$ (cal · · mol^{-1} · K^{-1}) :

$C_{p,H_{2(g)}} = 6{,}88 + 6{,}6\times10^{-5}T + 2{,}79\times10^{-7}T^2$ (între 273—2073 K);

$C_{p,C_2H_{4(g)}} = 2{,}706 + 29{,}16\times10^{-3}T - 9{,}059\times10^{-6}T^2$ (între 298—1473 K);

$C_{p,C_2H_{6(g)}} = 1{,}375 + 41{,}852\times10^{-3}T - 13{,}827\times10^{-6}T^2$ (între 273—973 K).

Rezolvare. Conform legii lui Hess :

$$\Delta H^\circ_{298} = -20236 - 12496 = -32732\ \text{cal};$$

conform legii lui Kirchhoff :

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T)\,\mathrm{d}T\,;$$

$$\Delta C_p(T) = C_{p,C_2H_{6(g)}} - C_{p,C_2H_{4(g)}} - C_{p,H_{2(g)}} =$$

$$= -8{,}211 + 12{,}727\times10^{-3}T - 5{,}047\times10^{-6}T^2\,;$$

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p(T)\mathrm{d}T = \Delta H^\circ_{298} - 8{,}211\,(T-298) +$$

$$+ 6{,}313\times10^{-3}\times(T^2 - 298^2) - 1{,}682\times10^{-6}(T^3 - 298^3) =$$

$$= -30801{,}23 - 8{,}211\,T + 6{,}313\times10^{-3}T^2 - 1{,}682\times10^{-6}T^3\,(\mathrm{cal})\,;$$

conform ecuației Gibbs-Helmholtz :

$$\mathrm{d}(\Delta G^\circ/T) = (-\Delta H^\circ/T^2)\,\mathrm{d}T\,;$$

$$(\Delta G^\circ/T) = -30801{,}23\,T^{-1} + 8{,}211\ln T - 6{,}313\times10^{-3}T +$$

$$+ 0{,}841\times10^{-6}T^2 + I$$

$$\Delta G^\circ = -30801{,}23 + 18{,}91\,T\lg T - 6{,}313\times10^{-3}T^2 +$$

$$+ 0{,}841\times10^{-6}T^3 + IT\ (\mathrm{cal}).$$

Pentru a determina constanta de integrare I se calculează ΔG°, pentru toate temperaturile, cu relația $\Delta G^\circ = -4{,}576\,T\lg K_p$:

T(K)	673	698	748	823	898	948	973
$-10^{-3}\times\Delta G^\circ$ (cal)	11,7765	11,0258	9,6250	7,5320	5,2927	3,8695	3,1523

Din ecuația $\Delta G^\circ = f(T)$ se obține :

T(K)	673	698	748	823	898	948	973
I	—21,34	—21,45	—21,78	—22,23	—22,45	—22,65	—22,74

Rezultă valoarea medie : $\bar{I} = -22{,}09$. Deci :

$$\Delta G^\circ = -30801{,}23 + 18{,}91\,T\lg T - 6{,}313\times10^{-3}T^2 +$$

$$+ 0{,}841\times10^{-6}T^3 - 22{,}09\,T\ (\mathrm{cal})\ \text{și}\ \Delta G^0_{800} = -8165\ \mathrm{cal}.$$

3.2.4. Ecuații generale de calcul pentru unele funcții termodinamice

În seria omoloagă a alcanilor și alchenelor normale ($n > 2$) sînt valabile următoarele relații de calcul pentru călduri de formare ($kcal \cdot mol^{-1}$), entropii ($cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), entalpii libere de formare ($kcal \cdot mol^{-1}$), precum și pentru unele călduri de reacție (kcal) (n — numărul atomilor de carbon din moleculă):

— alcani gazoși:

$$\Delta H^\circ_{298} = -9{,}470 - 5{,}290\, n \tag{3.65}$$

$$S^\circ_{298} = 34{,}91 + 9{,}61\, n \tag{3.66}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -10{,}570 + 1{,}560\, n \tag{3.67}$$

$$\Delta H^\circ = -8{,}336 - 3{,}628\, n - 0{,}00373\, T - 0{,}00693\, nT - $$
$$- 2{,}5 \times 10^{-7} T^2 + 4{,}75 \times 10^{-6} nT^2 - 6{,}7 \times 10^{-10} nT^3 \tag{3.68}$$

$$\Delta G^\circ = -8{,}336 - 3{,}628\, n + 0{,}00373\, T \ln T + 0{,}00693\, nT \ln T +$$
$$+ 2{,}5 \times 10^{-7} T^2 - 4{,}75 \times 10^{-6} nT^2 + 3{,}3 \times 10^{-10} nT^3 -$$
$$- 0{,}0288\, T - 0{,}02066\, nT \tag{3.69}$$

$$\Delta G^\circ = -11{,}260 - 6{,}440\, n + 0{,}0256\, nT \tag{3.70}$$

(ecuație simplificată valabilă în intervalul 700—1000 K);

— alcani lichizi:

$$\Delta G^\circ_{298} = -7{,}430 + 0{,}880\, n \tag{3.71}$$

— alchene gazoase:

$$\Delta H^\circ = 18{,}220 - 3{,}540\, n + 0{,}00245\, T - 0{,}00693\, nT -$$
$$- 2{,}5 \times 10^{-7} T^2 + 4{,}75 \times 10^{-6}\, nT^2 - 6{,}7 \times 10^{-10}\, nT^3 \tag{3.72}$$

$$\Delta G^\circ = 18{,}940 - 6{,}440\, n - 0{,}0338\, T + 0{,}0256\, nT \tag{3.73}$$

(valabilă în intervalul 700—1000 K),

— reacția de dehidrogenare a alcanilor normali ($n > 3$):

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2; \quad \Delta G^\circ = 30{,}200 - 0{,}0338\, T \tag{3.74}$$

— reacția de cracare a alcanilor normali ($n > 3$):

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}; \quad \Delta G^\circ = 18{,}940 - 0{,}0338\, T \tag{3.75}$$

De asemenea, pentru entalpiile libere de formare ale multor combinații anorganice și organice, ca și pentru reacții, sînt valabile ecuații simplificate generale, tabelate, de forma :

$$\Delta G^\circ = A + BT$$

Exemple de calcul

38. Pentru reacția de hidrogenare a etenei în fază gazoasă, să se calculeze ΔG°_{298}, cunoscînd entalpiile libere de formare standard la 298 K pentru $C_2H_{4(g)}$ și $C_2H_{6(g)}$ egale cu 16282 și -7860 cal $\cdot$ mol^{-1}, apoi folosind următoarele relații de calcul :

$$\Delta G^\circ_{C_2H_{6(g)}} = -24900 + 51\ T\ (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1});$$

$$\Delta G^\circ_{C_2H_{4(g)}} = 9100 + 19\ T\ (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Rezolvare. Ecuația reacției de hidrogenare este :

$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}$; $\Delta G^\circ_{298} = -7860 - 16282 = -24142$ cal.

Folosind relațiile generale de calcul indicate, se obțin valorile :

$(\Delta G^\circ_{298})_{C_2H_{6(g)}} = -9702$ cal $\cdot$ mol^{-1} și $(\Delta G^\circ_{298})_{C_2H_{4(g)}} = 14762$ cal $\cdot$ mol^{-1},

iar pentru reacția dată $\Delta G^\circ_{298} = -24464$ cal. Considerăm satisfăcătoare concordanța celor două valori numerice pentru ΔG°_{298}.

39. Cunoscînd relațiile generale de calcul pentru entalpia liberă de reacție, în funcție de temperatură, pentru reacția de dehidrogenare a *n*-alcanilor : $C_4H_{10(g)} \rightarrow C_4H_{8(g)} + H_{2(g)}$ și pentru reacția de cracare a *n*-alcanilor : $C_8H_{18(g)} \rightarrow C_4H_{8(g)} + C_4H_{10(g)}$, adică $\Delta G^\circ = 30{,}200 - 0{,}0338\ T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1}) și $\Delta G^\circ = 18{,}940 - 0{,}0338\ T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1}), să se calculeze entalpia liberă standard pentru reacția :

$$C_8H_{18(g)} \rightarrow 2C_4H_{8(g)} + H_{2(g)} \text{ la } 900 \text{ K}.$$

Rezolvare. $C_8H_{18(g)} \rightarrow C_4H_{8(g)} + C_4H_{10(g)}$; $\Delta G^\circ_{900} = -11480$ cal ;

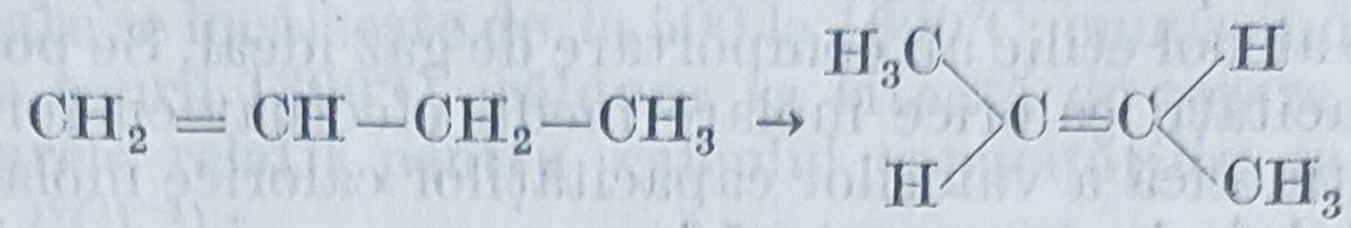
$C_4H_{10(g)} \rightarrow C_4H_{8(g)} + H_{2(g)}$; $\Delta G^\circ_{900} = -220$ cal.

Ecuația reacției cerute rezultă din însumarea acestor două ecuații :

$C_8H_{18(g)} \rightarrow 2C_4H_{8(g)} + H_{2(g)}$ și, deci : $\Delta G^\circ_{900} = -11700$ cal.

40. Pentru butenă-1, $\Delta G^\circ = -5{,}200 + 0{,}0673\ T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1}), iar pentru *trans*-butenă-2, $\Delta G^\circ = -7{,}920 + 0{,}0702\ T$ (kcal $\cdot$ mol^{-1}). Să se discute stabilitatea termică a acestor două hidrocarburi și posibilitatea izomerizării butenei-1 în *trans*-butenă-2.

Rezolvare. Pentru butenă-1, $\Delta G^\circ = 0$ la $T = 77{,}27$ K; pentru *trans*-butenă-2, $\Delta G^\circ = 0$ la $T = 112{,}82$ K. Deci, hidrocarburile sînt stabile termodinamic față de elementele componente, fiecare sub temperaturile menționate. Pentru reacția de izomerizare:



se obține: $\Delta G^\circ = -2{,}720 + 0{,}0029\ T$ (kcal), adică $\Delta G^\circ = 0$ la $T = 937{,}93$ K sau 664,93°C. Înseamnă că reacția directă este posibilă din punct de vedere termodinamic sub această temperatură; la 937 K sistemul ajunge la echilibru, iar peste 937 K este foarte probabilă reacția inversă.

3.3. Probleme

1. Calculați lucrul mecanic teoretic efectuat de mediul exterior, atunci cînd 10 kg aer la 27°C și 1 atm este separat în N_2 și O_2 (se presupune că toate gazele au comportare ideală).

R. 103,59 kcal sau 433,71 kJ.

2. Să se calculeze puterea unui compresor (kW) cu $\eta = 0{,}8$, dacă aspiră 200 m^3 H_2/h politrop ($m = 1{,}3$) la 1 atm și-l comprimă la 8 atm.

R. 14,45 kW.

3. 250 g benzen se vaporizează la presiunea constantă de 1 atm la temperatura sa de fierbere 80,2°C. Căldura de vaporizare a benzenului este 94,4 cal $\cdot$ g^{-1} la 80,2°C. Se consideră că vaporii obținuți au comportare de gaz ideal și că volumul molar al lichidului se neglijează în raport cu volumul molar al vaporilor. Calculați lucrul mecanic izoterm produs, cantitatea de căldură necesară, precum și variația de entalpie și de energie internă în timpul procesului de vaporizare.

R. $-92{,}938$ l $\cdot$ atm $= -9417$ J $= -2{,}25$ kcal; 23,6 kcal; 23,6 kcal; 21,35 kcal.

4. Să se calculeze cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura a trei mol kerosen ($C_{10}H_{20}$) de la 27°C la 527°C la presiune constantă. Pentru capacitatea calorică molară se va folosi relația $C_p = 4{,}4 + 4{,}4\ n + (0{,}012 + 0{,}006\ n)t$, unde n — numărul atomilor de carbon din molecula substanței, iar t — temperatura în °C; C_p în cal $\cdot$ $mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

R. 102,5 kcal = 429,15 kJ.

5. Dependența capacității calorice molare a alcoolului etilic de temperatură este dată de relația: $C_p = 3{,}578 + 0{,}04985\ T - 1{,}699 \times 10^{-5} T^2$ ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), valabilă între 298 și 1073 K. Să se calculeze C_p și C_v la 200°C și la 400°C și capacitatea calorică molară medie la presiune constantă între 200 și 400°C, presupunînd că vaporii de alcool etilic au comportare de gaz ideal. Se poate înlocui calculul capacității calorice molare medii efectuat cu formula (3.9) cu media aritmetică a valorilor capacităților calorice molare la capetele intervalului de temperatură?

R. C_p: 23,3559 și 29,4318 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; C_v: 21,3689 și 27,448 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\bar{C}_p = 26{,}5071\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; *da.*

6. Să se calculeze W, Q, ΔU, ΔH, ΔS, ΔF, ΔG care însoțesc destinderea a 140 g azot, considerat gaz ideal, de la 10 l la 25 l la temperatura de 27°C.

R. $-2731{,}46\ \text{cal} = -11{,}436\ \text{kJ}$; $+11{,}436\ \text{kJ}$; 0; 0; 9,1048 $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$; $-2731{,}46$ cal; $-2731{,}46$ cal.

7. Să se calculeze ΔU, ΔH, ΔS, ΔF, ΔG la amestecarea a 2 mol O_2 cu 8 mol N_2 la 1 atm și 27°C.

R. 0; 0; 9,9446 $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$; $-2983{,}4$ cal; $-2983{,}4$ cal.

8. 0,2 mol O_2 la 0,2 atm se amestecă la 27°C cu 0,8 mol N_2 la 0,8 atm. Să se calculeze presiunea finală și ΔU, ΔS, ΔG, ΔQ, ΔW la amestecare. Calculați ΔW și ΔQ dacă amestecul trece reversibil în starea inițială, presupunînd o comportare ideală a gazelor.

R. 0,5 atm; 0; 1,3775 $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$; $-413{,}25$ cal; 0; 0; $\Delta W = -\Delta Q_{rev} = -413{,}25$ cal.

9. Un compresor aspiră 100 kg aer $\cdot\ \text{h}^{-1}$ la 1 atm și 27°C, comprimîndu-l la 10 atm. Apoi aerul este răcit într-un răcitor la 15°C. Ce debit are apa de răcire dacă temperatura inițială a apei este 5°C, iar cea finală 20°C? Pentru aer $\gamma = 1{,}4$ și $C_p = (6{,}50 + 0{,}001\ T)\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; pentru apă $C_p = 18\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

R. 448,5 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

10. La comprimare, vaporii de benzină se aprind în prezența aerului la 550°C. La ce presiune trebuie comprimat politrop amestecul benzină-aer cu presiunea inițială de 1 atm și $m = 1{,}3$, pentru ca să se aprindă? Temperatura la ieșire este 120°C. Ce lucru de volum este necesar (cal, J) dacă volumul inițial al amestecului este 0,7 l?

R. 24,6 atm; 2,5530 $\text{l} \cdot \text{atm} = 61{,}7875\ \text{cal} = 258{,}6919\ \text{J}$.

11. 200 g NH_3 (g) se află la 0°C și 1 atm. Calculați Q, W, ΔU, ΔH pentru fiecare din procesele următoare: 1) gazul se dilată izoterm pînă la 1 m^3; 2) gazul se dilată izobar pînă la 1 m^3; 3) gazul se încălzește izocor pînă la $3{,}039 \times 10^5\ \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$; 4) gazul este comprimat adiabatic pînă la $3{,}039 \times 10^5$ ‖ $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$. Se consideră $\bar{C}_{p,\text{NH}_3(g)} = 8{,}49\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

R. 1) 8516,05 cal ; 8516,05 cal ; 0 ; 0 ; 2) 76,27 kcal ; 17,82 kcal ; 58,44 kcal ; 76,27 kcal ; 3) 41,77 kcal ; 0 ; 41,77 kcal ; 54,52 kcal ; 4) 0 ; 6,98 kcal ; —6,98 kcal ; 7,06 kcal.

12. Să se calculeze conținutul de căldură pentru 1 tonă zgură de furnal care se încălzește de la 500 la 1600°C, cunoscînd temperatura de topire a zgurii 1300°C, căldura sa latentă de topire 200 $kJ \cdot kg^{-1}$ și următoarele relații pentru calculul capacităților calorice masice ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot (°C)^{-1}$) :

$C_p = 1{,}606 - 11{,}26 \times 10^{-4} t + 0{,}786 \times 10^{-6} t^2$ (între 500—1100°C) ;

$C_p = 0{,}694 - 8{,}95 \times 10^{-4} t - 1{,}18 \times 10^{-6} t^2 + 0{,}572 \times 10^{-9} t^3$ (între 1100—1300°C) ;

$C_p = 1{,}20$ (între 1300—1600°C) (t — temperatura în °C).

R. $1{,}5238 \times 10^6$ kJ $= 3{,}6395 \times 10^5$ kcal.

13. Să se calculeze conținutul de căldură a 125 m^3 gaz de generator la 1200°C, dacă compoziția sa este : 4% H_2, 34% CO, 56% N_2, 4,5% CO_2, 1,5% H_2O (% vol.). Conținutul de căldură la presiune constantă și la 1200°C pentru H_2, CO, N_2, CO_2, H_2O este egal, respectiv, cu 36200 ; 38600 ; 37900 ; 61000 ; 47500 $kJ \cdot kmol^{-1}$.

R. $4{,}057 \times 10^4$ kJ $= 9{,}689 \times 10^3$ kcal.

14. Calculați conținutul total de căldură pentru o tonă Fe topit, la 2000°C și 1 atm, față de Fe la 0°C, cunoscînd temperatura de topire a Fe 1530°C, relațiile de calcul pentru capacitățile calorice masice la presiune constantă *) ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot (°C)^{-1}$) :

$C_p = 0{,}453 + 1{,}05 \times 10^{-4} t + 0{,}175 \times 10^{-6} t^2$ (Feα) (între 0—777°C) ;

$C_p = 1{,}110 + 78 \times t^{-1}$ (Feβ) (între 777—908°C) ;

$C_p = 0{,}637 + 69{,}8 \times t^{-1}$ (Feγ) (între 908—1401°C) ;

$C_p = 0{,}826 + 82{,}4 \times t^{-1}$ (Feδ) (între 1401—1530°C) ;

$C_p = 0{,}613$ (Fe lichid) (între 1530—1600°C) (t — temperatura în °C) și căldurile latente de transformare L_{tr} ($kJ \cdot kg^{-1}$) : α → β : 12,6 ; β → γ : 26,0 ; γ → δ : 18,4 ; δ → lichid : 322 ($\equiv L_t$).

R. $3{,}3394 \times 10^5$ kcal/t $= 1{,}3981 \times 10^6$ kJ/t.

15. La reducerea a 320 g $Fe_2O_{3(s)}$ la $Fe_{(s)}$ cu $CO_{(g)}$ s-au format 44,8 l $CO_{2(g)}$. Calculați efectul termic al reacției, dacă se cunoaște căldura de ardere a $C_{(s)}$ la $CO_{2(g)}$ egală cu —94,05 $kcal \cdot mol^{-1}$.

R. 204,9 kcal.

16. Cunoscînd energiile de disociere pentru legăturile C=O și O=O egale respectiv, cu 256 și 118 $kcal \cdot mol^{-1}$ și căldura de formare a CO egală cu —27 $kcal \cdot mol^{-1}$, să se calculeze căldura de sublimare a carbonului.

R. 170 $kcal \cdot atg^{-1}$

*) Valori indicate în [5], p. 459.

17. Pentru reacţia: $C_6H_{12(g)} + 7{,}2\ HNO_{3(l)} \rightarrow 6\ CO_{2(g)} + 9{,}6\ H_2O_{(g)} + 3{,}6\ N_{2(g)}$, experienţa dovedeşte că folosirea unor cantităţi stoechiometrice de combustibil şi oxidant în reacţie, nu asigură parametrii optimi de funcţionare pentru motorul cu reacţie, fiind necesar pentru aceasta un exces de combustibil (C_6H_{12}). Pentru 1) cantităţi stoechiometrice de reactanţi şi pentru 2) exces de combustibil ($\lambda = 0{,}9$) (v. cap. 10), să se calculeze mărimile termodinamice de reacţie: ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, ΔG^0_{298}. Se dau următoarele valori ale funcţiilor termodinamice:

	$C_6H_{12(g)}$	$HNO_{3(l)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$	$H_{2(g)}$
ΔH^0_{298} (kcal · mol^{-1})	−9,96	−41,66	−94,05	−57,79	0	0
S^0_{298} (cal · mol^{-1} · K^{-1})	92,25	37,19	51,06	45,10	45,76	31,21

R. 1) −809,17 kcal; 544 cal · K^{-1}; −971,28 kcal; 2) ecuaţia reacţiei este: $C_6H_{12(g)} + 6{,}48\ HNO_{3(l)} \rightarrow 6\ CO_{2(g)} + 7{,}44\ H_2O_{(g)} + 3{,}24\ N_{2(g)} + 1{,}8\ H_{2(g)}$; −714,33 kcal; 513,1 cal · K^{-1}; −867,23 kcal.

18. Să se calculeze căldura de formare a unui combustibil cu formula specifică $C_4H_{7,8}F_{1.1}S_{0,01}N_{0,5}O_2$, ştiind că la arderea sa se formează $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$, $HF_{(aq)}$, $SO_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ şi se degajă 620 kcal · mol^{-1}.

Indicaţie: se va folosi relaţia de calcul indicată în literatură şi anume: $\Delta H_f = -\Delta H_a - 94{,}05\ m - 34{,}16\ n - 41{,}54\ o - 70{,}96\ p$ (kcal · mol^{-1}), pentru substanţe cu formula $C_mH_nF_oS_pN_qO_r$.

R. −69,05 kcal · mol^{-1} = −289,10 kJ · mol^{-1}.

19. Determinaţi efectul termic în condiţii standard al reacţiei de obţinere a nitroglicerinei (principalul component al combustibilului francez *SD* pentru motoare rachetă) din glicerină şi acid azotic, cunoscînd căldurile de formare în condiţii standard pentru glicerină ($CH_2OH-CHOH-CH_2OH$) (l), acid azotic (HNO_3) (l), dioxid de carbon (g) şi apă (l) egale, respectiv, cu −159,16, −41,66, −94,05 şi −68,31 kcal · mol^{-1} şi căldura de ardere a nitroglicerinei (l) egală cu −367,3 kcal · mol^{-1}.

R. −6,415 kcal · mol^{-1} = −26,858 kJ · mol^{-1}.

20. Pentru substanţele participante la reacţia: $N_2H_{4(l)} + 4HNO_{3(l)} \rightarrow N_{2(g)} + 4NO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$, se cunosc următoarele valori numerice pentru funcţiile termodinamice:

	$N_2H_{4(l)}$	$HNO_{3(l)}$	$N_{2(g)}$	$NO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
S^0_{298} (cal · mol^{-1} · K^{-1})	57,41	37,19	45,76	57,47	16,71
ΔH^0_{298} (kcal · mol^{-1})	12,05	−41,40	0	8,03	−68,31

Să se calculeze variaţia de entropie, precum şi variaţia entalpiei libere la 25°C pentru reacţia dată.

R. 136,34 cal·K^{-1}=570,82 J·K^{-1}; $-128,21$ kcal=$-536,79$ kJ.

21. Pentru reacţiile directe din următoarele sisteme redox: 1) $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$ şi 2) $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ se dau valorile: $\Delta H^0_{298} = -94$ şi $+41,2$ kcal; $\Delta G^0_{298} = -94,3$ şi $+28,7$ kcal; $\Delta G^0_{1773} = -91$ şi -32 kcal. Să se calculeze aceleaşi mărimi pentru reacţia directă din procesul global de obţinere a gazului de generator: 3) $C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}$.

R. $-26,4$; $-32,8$ şi $-61,5$ kcal.

22. Se poate folosi oxidul de carbon pentru reducerea magnetitei (Fe_3O_4)? Se dau valorile entalpiei libere de formare standard la 298 K pentru $CO_{(g)}$, $Fe_3O_{4(s)}$, $CO_{2(g)}$ egale cu $-32,80$; $-242,3$; $-94,26$ kcal·mol^{-1}.

R. $\Delta G^0_{298} = -3,54$ kcal; *da*, în condiţiile menţionate.

23. Prin care din următoarele reacţii se poate obţine benzenul?

1) $6C_{(gr)} + 3H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)}$; 2) $6CH_{4(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)} + 9H_{2(g)}$;

3) $3C_2H_{4(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)}$; 4) $3C_2H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)}$;

5) $6CO_{2(g)} + 15H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)} + 12H_2O_{(g)}$;

6) $6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow C_6H_{6(g)} + 15/2\ O_{2(g)}$.

Se dau valorile entalpiei libere de formare în condiţii standard şi la 298 K (kcal·mol^{-1}) pentru $C_6H_{6(g)}$, $CH_{4(g)}$, $C_2H_{4(g)}$, $C_2H_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_2O_{(l)}$, egale cu 29,76; $-12,14$; 16,28; 50; $-94,26$; $-54,63$; $-56,68$.

R. 3) şi 4) în condiţiile menţionate.

24. Pentru reacţia de cracare a *n*-hexanului: $C_6H_{14(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)} + C_4H_{10(g)}$ se dă relaţia de calcul a entalpiei libere: $\Delta G^\circ = 18940 - 33,8\ T$ (cal). Discutaţi din punct de vedere termodinamic, în ce condiţii de temperatură, la presiunea de 1 atm, reacţia poate avea loc.

R. $\Delta G^\circ = 0$ la $T = 560$ K; sub 560 K reacţia este termodinamic imposibilă; peste 560 K, reacţia devine posibilă termodinamic.

25. Cum se comportă Mg în atmosfere de $O_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_2O_{(l)} + Cl_{2(g)}$? Se dau entalpiile libere de formare standard la 298 K pentru $MgO_{(s)}$, $CO_{2(g)}$, $CO_{(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_2O_{(l)}$, $MgCl_2 \cdot n\,H_2O_{(s)}$ egale cu $-136,37$; $-94,26$; $-32,80$; $-54,63$; $-56,68$; $-170,4$ kcal·mol^{-1}.

R. Mg se oxidează la $MgO_{(s)}$ în toate cazurile ($\Delta G^0_{298} < 0$).

26. Pentru două reacţii diferite care au loc la temperatura d 400°C, raportul constantelor de echilibru este 1 : 2. Calculaţi diferenţa entalpiilor libere standard la 400°C.

R. 926,72 cal.

27. Butadiena, materie primă importantă pentru fabricarea unui anumit tip de cauciuc sintetic, se poate obţine prin dehidrogenarea 1-butenei în prezenţa catalizatorilor de Cr_2O_3, MoO_3, V_2O_5.

Obțineți ecuațiile $\Delta H^\circ = f(T)$ și $\Delta G^\circ = f(T)$ pentru formarea butadienei din 1-butenă. Entalpiile de formare standard la 298 K pentru $C_4H_{6(g)}$ ($CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, butadienă) și 1-$C_4H_{8(g)}$ ($CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$, 1-butenă) sînt 26750 și 280 cal $\cdot$ mol^{-1}, entalpiile libere de formare standard la 298 K pentru aceleași substanțe sînt 36430 și 17217 cal $\cdot$ mol^{-1}, iar ecuațiile de calcul pentru capacitățile calorice molare (cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}) sînt următoarele :

$$C_{p,C_4H_{6(g)}} = 2{,}31 + 5{,}828\times10^{-2}\,T - 2{,}095\times10^{-5}\,T^2;$$

$$C_{p,1-C_4H_{8(g)}} = 5{,}132 + 6{,}176\times10^{-2}\,T - 1{,}9322\times10^{-5}\,T^2$$

(între 298—1523 K);

$$C_{p,H_{2(g)}} = 6{,}62 + 8{,}1\times10^{-4}\,T \text{ (între 273—2500 K).}$$

R. $\Delta H^0_T = 25471 - 3{,}798\,T - 1{,}3345\times10^{-3}T^2 - 5{,}42\times10^{-7}T^3$ (cal); $\Delta G^0_T = 25471 - 8{,}746\,T \lg T - 1{,}3345\times10^{-3}\,T^2 - 2{,}71\times10^{-7}\,T^3 + + 1{,}063\,T$ (cal).

28. Calculați presiunea vaporilor de apă la 0°C din următoarele date :

	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$
C_p(cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1})	18,016	$6{,}89 + 3{,}283\times10^{-3}T - 3{,}43\times10^{-7}T^2$
ΔH^0_{298} (cal $\cdot$ mol^{-1})	—68350	—57840
S^0_{298} (cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1})	+16,90	45,13

Pentru reacția directă din echilibrul $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$ calculați mărimile termodinamice : entalpia și entropia de vaporizare.

R. 4,215 mm Hg ; 10510 cal și 28,23 cal $\cdot$ K^{-1}.

29. Se poate reduce dioxidul de staniu (s) la staniu (l) cu un amestec gazos care conține 20% CO și 80% CO_2 (% vol.) la 700°C ?

Se dă $K_p = 1{,}025$ la 700°C.

R. Reacția care are loc este : $SnO_{2(s)} + 2CO_{(g)} \rightarrow Sn_{(l)} + + 2CO_{2(g)}$; $\Delta G^\circ = -43{,}14$ cal < 0 ; *da*.

30. Să se calculeze ΔG° pentru reacția directă și să se indice sensul în care se desfășoară procesul redox : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ la 600 K, dacă constanta sa de echilibru este $K_p = 1{,}48\times10^{-3}$ atm^{-2}, iar presiunile parțiale ale N_2 și H_2 inițiale sînt 1/3 atm fiecare.

R. 10389,4 cal > 0 ; reacția inversă decurge cu mare probabilitate.

31. În ce condiții de temperatură la presiunea de 1 atm este posibil să se obțină acetilenă din metan ? Se cunosc : $\Delta G^0_{C_2H_{2(g)}} = = 53{,}350 - 0{,}0127\,T$ și $\Delta G^0_{CH_{4(g)}} = -21{,}470 + 0{,}0260\,T$ (kcal$\cdot$mol^{-1}).

R. Ecuația reacției este : $2CH_{4(g)} \rightarrow C_2H_{2(g)} + 3H_{2(g)}$; la $p = 1$ atm și $T > 1488$ K.

32. Pentru cracarea *n*-butanului în etan și etenă, $\lg K_p = -17700/(4{,}576\ T) + 6{,}32$. Să se obțină o ecuație $\Delta G^\circ = f(T)$ pentru reacția directă și să se calculeze variația de entalpie liberă standard la 473, la 673 și la 1273 K pentru aceeași reacție.

R. Pentru cracarea *n*-butanului se poate scrie:

$$n\text{-}C_4H_{10(g)} \rightleftarrows C_2H_{6(g)} + C_2H_{4(g)};\ \Delta G^\circ = 17700 - 28{,}92\ T;$$
$$4025{,}8 \text{ cal};\ -1786{,}2 \text{ cal};\ -19106 \text{ cal}.$$

33. Pentru formarea etanului din elemente: $2C_{(gr)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)}$, relația de calcul a constantei de echilibru este $\lg K_p = (14700 + 6000\ n)/(4{,}576\ T) - (25\ n + 1)/4{,}576$, n — fiind numărul de atomi de carbon din moleculă. Pentru reacția directă dată deduceți o relație de forma $\Delta G^\circ = A + BT$. Discutați stabilitatea termică a etanului.

R. $\Delta G^\circ = -26700 + 51\ T$ (cal); sub 523,53 K, etanul este stabil, termodinamic, față de elementele componente; peste 523,53 K, devine instabil termodinamic ($\Delta G^\circ > 0$) și reacția are tendința de a se desfășura de la dreapta la stînga.

34. Calculați ΔH_0° și ΔG_{400}° pentru reacția $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{6(g)}$, cunoscînd valorile funcțiilor de entalpie liberă și entalpie la 400, respectiv 298 K, precum și căldurile de formare standard la 298 K:

	$C_2H_{4(g)}$	$H_{2(g)}$	$C_2H_{6(g)}$
$(G^\circ - H_0^\circ)/T$ (cal · mol^{-1} · K^{-1})	—46,61	—26,42	—48,24
$(H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T$ (cal · mol^{-1} · K^{-1})	8,47	6,78	9,58
ΔH_{298}° (kcal · mol^{-1})	12,50	0	—20,24

R. $H_0^\circ = H_{298}^\circ - ((H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T) \times T$; —33,07 kcal; —25,158 kcal.

35. Pentru reacția de hidrogenare a benzenului la ciclohexan: $C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow C_6H_{12(g)}$, obțineți o ecuație $\Delta G^\circ = f(T)$. Se cunosc:

	ΔH_a° (kcal · mol^{-1})	S_{298}° (cal · mol^{-1} · K^{-1})	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d \times 10^8$
$C_6H_{6(g)}$	—780,98	64,34	—5,04	95,63	—40,60	—
$C_6H_{12(g)}$	—936,88	71,41	—15,935	16,454	—92,03	1,927
$H_{2(g)}$	—68,31 ($H_2O_{(l)}$)	31,21	6,62	0,81	—	—

Calculați ΔH_{298}°, ΔS_{298}°, ΔS_{400}° pentru reacția dată.

R. $\Delta G_T^\circ = -35828 - 239{,}45\ T + 70{,}81\ T \lg T + 40{,}8 \times 10^{-3}\ T^2 + 8{,}57 \times 10^{-6}\ T^3 - 0{,}160 \times 10^{-8}\ T^4$ (cal); —49,03 kcal; 7,07 cal · K^{-1}; —11,77 cal · K^{-1}.

36. Pentru reacția de obținere a stirenului (monomer deosebit de important în industria materialelor plastice) din etilbenzen: $C_6H_5CH_2CH_{3(g)} \rightarrow C_6H_5CH{=}CH_{2(g)} + H_{2(g)}$, să se calculeze ΔG° la

800 și 1000 K, folosind valorile funcției de entalpie liberă ($cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$):

T(K)	$C_6H_5CH_2CH_{3(g)}$	$C_6H_5CH{=}CH_{2(g)}$	$H_{2(g)}$
800	—95,05	—90,82	—31,19
1000	—104,47	—95,54	—32,74

Căldurile de formare la 0K pentru stiren și etilbenzen sînt 40,340 și 13,917 $kcal \cdot mol^{-1}$.

R. 4,855 și 2,613 kcal.

37. Pentru procesul redox: $CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ se cunosc valorile constantei de echilibru la diferite temperaturi:

T(K)	1073	1173	1323	1400
K_p (atm)	5,3	28,7	222	530

Să se calculeze efectul termic al reacției directe ΔH^0_T la temperaturile date.

R. 3,639; 4,197; —5,332 și —8,064 kcal.

38. Pentru reducerea oxidului de zinc cu oxid de carbon pentru obținerea zincului în stare de vapori (la temperaturi peste temperatura de fierbere a zincului, 907°C), proces important în metalurgia zincului, s-au calculat valorile constantei de echilibru în funcție de presiuni parțiale la 1002°C și 1105°C, obținîndu-se valorile 0,0364 și 0,1293 atm. Calculați efectul termic al reacției directe ΔH° la 1053°C.

R. $ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Zn_{(g)} + CO_{2(g)}$; 42,916 kcal.

39. Folosind următoarele ecuații de variație a entalpiei libere de reacție (cal) cu temperatura pentru unele reacții de importanță metalurgică (stabilite de Kubaschewski și Evans) și anume: $2CaO_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow Ca_2SiO_{4(s)}$, $\Delta G^0_1 = -30200 - 1{,}2\ T$ (între 298—1700 K); $Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)}$; $\Delta G^0_2 = -210600 - 3\ T \lg T + 52{,}22\ T$ (între 298—1700 K); $2Mg_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)}$; $\Delta G^0_3 = -363200 - 14{,}74\ T \lg T + 151{,}4\ T$ (între 1380—2500 K), deduceți o ecuație $\Delta G^0_4 = f(T)$ pentru reacția de reducere a dolomitei calcinate cu ferosiliciu, peste 1100°C:

$$2MgO_{(s)} + 2CaO_{(s)} + Si_{(s)} \rightarrow Ca_2SiO_{4(s)} + 2Mg_{(g)}$$

(Fe nu ia parte la procesul de reducere).

R. $\Delta G^0_4 = 122400 + 11{,}74\ T \lg T - 100{,}38\ T$ (cal)

40. Care din următoarele reacții poate avea loc la temperaturile indicate:

$Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow 2Al_{(l)} + 3CO_{(g)}$ la 1300 K (1);

$Cr_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow 2Cr_{(l)} + 3CO_{(g)}$ la 2000 K (2);

$Cr_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \rightarrow 2Cr_{(l)} + 3CO_{2(g)}$ la 2000 K (3)?

Se cunosc $\Delta G = f(T)$ (cal) pentru următoarele reacții:

$$4/3\ Al_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2/3\ Al_2O_{3(s)}$$

$$\begin{cases} \Delta G^\circ = -256600 + 43{,}3\ T \text{ (între } 298-930 \text{ K)} \\ \Delta G^\circ = -257500 + 44{,}3\ T \text{ (între } 930-2318 \text{ K)} \end{cases}$$

$$4/3\ Cr_{(s)} + O_{2(s)} \rightarrow 2/3\ Cr_2O_{3(s)}$$

$$\begin{cases} \Delta G^\circ = -178500 + 41{,}4\ T \text{ (între } 298-1868 \text{ K)} \\ \Delta G^\circ = -183740 + 44{,}2\ T \text{ (între } 1868-2500 \text{ K)} \end{cases}$$

$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$; $\Delta G^\circ = -53400 - 41{,}9\ T$ (între 298—2500 K);

$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)}$; $\Delta G^\circ = -135100 + 41{,}5\ T$ (între 298—2500 K);

temperatura de topire a Al este 658°C, iar a Cr 1550°C.

R. 1) $\Delta G^\circ < 0$ peste 2368 K; *nu*; 2) $\Delta G^\circ < 0$ peste 1513 K; da; 3) $\Delta G^\circ < 0$ peste 18000 K; *nu*.

41. Cunoscînd următoarele călduri de formare standard:

	$CO_{2(g)}$	$CO_{(g)}$	$C_{(g)}$	$O_{(g)}$
ΔH_f^0(kcal · mol^{-1})	—94,05	—26,41	170	59,1

să se calculeze energia de disociere pentru legăturile C=O din CO_2 și valoarea medie a energiei legăturii C=O în CO_2 (în kcal · mol^{-1} și kJ · mol^{-1}).

R. Pentru prima legătură C=O, D_1(C=O) = 126,74 kcal · mol^{-1} = 530,64 kJ · mol^{-1}; pentru a doua legătură C=O, D_2(C=O) = 255,51 kcal · mol^{-1} = 1069,77 kJ · mol^{-1}; energia legăturii C=O, E(C=O) = $(D_1 + D_2)/2$ = 191,12 kcal · mol^{-1} = = 800,20 kJ · mol^{-1}.

42. Se dau următoarele valori pentru energiile de legătură: E(C—C) = 81,2; E(C—H) = 99,2; E(C=C) = 147; E(C=O) = 173; E(C—O) = 82; E(O—H) = 110,6 kcal · mol^{-1}. Să se calculeze efectul termic al reacției de deshidratare a glicerinei cu formarea acroleinei și să se compare cu valoarea obținută folosind valorile căldurilor de ardere pentru glicerină și acroleină egale, respectiv, cu —397,8 și —393,3 kcal · mol^{-1}.

R. Ecuația reacției este $H_2C(OH)-CH(OH)-CH_2OH \rightarrow H_2C=CH-CHO + 2H_2O$; —4,2 kcal; —4,5 kcal.

43. Folosind valorile energiilor de legătură să se calculeze căldura necesară izomerizării alcoolului etilic la dimetileter:

$$E(\mathrm{C-C}) = 81{,}2\,;\ E(\mathrm{C-H}) = 99{,}2\,;\ E(\mathrm{C-O}) = 82\,;$$

$$E(\mathrm{O-H}) = 110{,}6\ \mathrm{kcal \cdot mol^{-1}}$$

R. Ecuația reacției este: $CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_3-O-CH_3$; +10,6 kcal.

44. Conform cu observațiile și calculele lui Adler și Stewart, constanta de echilibru în funcție de presiuni parțiale este 1,46 atm^{-1} la 373 K și 0,54 atm^{-1} la 413 K pentru procesul chimic: $2B_5H_{11(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftarrows 2B_4H_{10(g)} + B_2H_{6(g)}$. (Boranii pot fi folosiți drept combustibili în motoarele rachetă, datorită marii lor puteri calorifice). Calculați ΔH° pentru reacția directă în intervalul de temperatură 373—413 K.

R. −7,615 kcal.

45. Să se calculeze căldura de formare a vaporilor de apă la 1 atm și 1800°C din hidrogen și oxigen în stare gazoasă, cunoscînd:

$$C_{p,H_{2(g)}} = 6{,}62 + 8{,}1\times10^{-4}\,T \text{ (între 273—2500 K)};$$

$$C_{p,O_{2(g)}} = 6{,}13 + 2{,}99\times10^{-3}\,T - 8{,}06\times10^{-7}\,T^2 \text{ (între 273—2073 K)};$$

$$C_{p,H_2O_{(g)}} = 6{,}89 + 3{,}283\times10^{-3}\,T - 3{,}43\times10^{-7}\,T^2 \text{ (între 273—2073 K) } (\mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}),$$

căldura de formare standard a apei lichide, $\Delta H^0_{298} = -68{,}31$ kcal · $\cdot\ \mathrm{mol^{-1}}$ și căldura latentă de vaporizare a apei la 100°C, $L_v = 9{,}729\ \mathrm{kcal \cdot mol^{-1}}$.

R. $-61{,}305\ \mathrm{kcal \cdot mol^{-1}}$.

4. ECHILIBRUL CHIMIC

4.1. Calculul constantei de echilibru pe baza compoziției de echilibru

4.1.1. Forme de exprimare a constantei de echilibru

Starea unui sistem termodinamic în echilibru se definește prin una din relațiile :

$$(\mathrm{d}F)_{T,V} = 0,\ (\mathrm{d}^2F)_{T,V} > 0 \quad (4.1)\,; \qquad (\mathrm{d}G)_{T,P} = 0,\ (\mathrm{d}^2G)_{T,P} > 0 \quad (4.2)$$

Pentru sistemul alcătuit din I componente chimice care participă la reacția :

$$\sum_{i=1}^{I} \nu_i A_i = 0 \qquad (4.3)$$

entalpia liberă este definită prin funcția :

$$G = f(T,\ P,\ n_i),\ i \in (1,\ I) \qquad (4.4)$$

în care n_i reprezintă numărul de moli de componentă i.

Diferențiala totală a funcției G este :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{I} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} \mathrm{d}n \quad (4.5),$$

expresie echivalentă cu :

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{I} \mu_i\, \mathrm{d}n_i \qquad (4.6)$$

în care μ_i reprezintă potențialul chimic al componentei i din sistem.

Deoarece la echilibru trebuie satisfăcută condiția $(\mathrm{d}G)_{T,P} = 0$, rezultă implicit că :

$$\sum_{i=1}^{I} \mu_i\, \mathrm{d}n_i = 0 \qquad (4.7)$$

Se atribuie indicele i reactanților și i' produșilor de reacție. Alegînd cantitățile stoechiometrice de substanță n_i, egale cu coeficienții stoechiometrici ν_i ai ecuației și exprimînd potențialele chimice în diferiți termeni de concentrație sau mărimi proporționale acestora se obțin următoarele relații care definesc *constanta de echilibru* a reacției :

K, constanta de echilibru exprimată în termeni de *activități* a_i, ale substanțelor participante la reacție :

$$K = \prod_{i'} (a_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (a_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.8);$$

K_n, constanta de echilibru exprimată prin *numărul de moli* n_i al substanțelor participante la reacție :

$$K_n = \prod_{i'} (n_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (n_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.9),$$

K_x, constanta de echilibru exprimată în termeni de *fracții molare* x_i :

$$K_x = \prod_{i'} (x_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (x_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.10);$$

K_c, constanta de echilibru exprimată în termeni de *concentrații molare* (mol/l), c_i :

$$K_c = \prod_{i'} (c_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (c_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.11);$$

K_p, constanta de echilibru exprimată în termeni de *presiuni parțiale* p_i ale substanțelor gazoase participante la reacție :

$$K_p = \prod_{i'} (p_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (p_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.12);$$

K_f, constanta de echilibru exprimată în termeni de *fugacități* f_i ale gazelor reale participante la reacție :

$$K_f = \prod_{i'} (f_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (f_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.13)$$

C_γ, este raportul constant, exprimat în termeni de coeficienți de fugacitate γ_i ai gazelor reale participante la reacție :

$$C_\gamma = \prod_{i'} (\gamma_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (\gamma_{A_i})^{\nu_i} \qquad (4.14)$$

Relaţiile (4.8)—(4.13) *descriu legea acţiunii maselor, stabilind interdependenţa dintre concentraţiile la echilibru ale substanţelor participante la reacţie.*

Pentru o substanţă dată constanta de echilibru este o mărime constantă a cărei valoare numerică depinde de forma stoechiometrică a ecuaţiilor chimice şi de alegerea stării standard.

Pentru soluţii ideale de gaze, solide sau lichide pure este convenabilă următoarea alegere a stării standard. Pentru gaze :

— starea de gaz perfect la presiunea $P = f = 1$ atm $(a_i = f_i)$;

— starea de componentă pură la temperatura şi presiunea amestecului $(a_i = f_i)$.

Lichidele şi solidele pure se consideră în stare standard la presiunea de 1 at şi la temperatura sistemului $(a = 1)$. Pentru substanţele volatile se poate alege ca stare standard starea de substanţă pură la presiunea de vapori, la temperatura sistemului.

Pentru soluţii neideale de gaze sau lichide este convenabil ca starea standard să corespundă la :

— starea de componentă pură la temperatura şi presiunea sistemului;

— starea de diluţie infinită la presiunea şi temperatura sistemului.

Constanta de echilibru depinde de temperatură. Pentru reacţii între substanţe gazoase, constanta de echilibru depinde atît de temperatură cît şi de presiune.

Dimensiunea constantei de echilibru este determinată de unităţile de măsură alese pentru activităţile sau fugacităţile substanţelor participante la reacţie şi de variaţia numărului de moli în timpul reacţiei $\Delta\nu$.

În tabele, valorile K_p se exprimă de obicei în atmosfere. Dacă este necesară valoarea constantei de echilibru exprimată în alte unităţi de presiune se va ţine seama de factorul de transformare. În acest caz noua valoare a constantei de echilibru este :

$$K'_p = K_p \cdot F_{tr}^{\Delta\nu}; \qquad \Delta\nu = \sum \nu'_i - \sum \nu_i \qquad (4.15)$$

unde F_{tr} este factorul de transformare al unităţilor de presiune.

Exemple de calcul

1. Constanta de echilibru pentru una din reacţiile care are loc la piroliza metanului : $CH_{4(g)} \rightleftarrows 1/6C_6H_{6(g)} + 9/6\ H_{2(g)}$ la temperatura de 298 K şi presiunea normală este $K_p = 1{,}945 \cdot 10^{-13}$ atm$^{2/3}$. Pentru condiţiile date să se calculeze : 1) K_p exprimat în unităţi SI şi în mm Hg; 2) K'_p pentru reacţia $1/6C_6H_{6(g)} + 9/6H_{2(g)} \rightleftarrows CH_{4(g)}$; 3) K''_p pentru reacţia : $6CH_{4(g)} \rightleftarrows C_6H_{6(g)} + 9H_{2(g)}$.

Rezolvare. 1) $K_p = (p_{C_6H_6}^{1/6} \times p_{H_2}^{9/6}) / p_{CH_4} = 1{,}945 \cdot 10^{-13}$ atm$^{2/3}$ = $1{,}945 \cdot 10^{-13}\,(1{,}01325 \cdot 10^5)^{2/3}\,(\mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^{-2})^{2/3} = 4{,}228 \cdot 10^{-10}(\mathrm{N} \cdot \mathrm{m}^{-2})^{2/3}$.
$K_p = 1{,}945 \cdot 10^{-13}(760)^{2/3}$ (mm Hg)$^{2/3} = 1{,}619 \cdot 10^{-11}$ (mm Hg)$^{2/3}$.
2) $K'_p = p_{CH_4} / (p_{C_6H_6}^{1/6} \times p_{H_2}^{9/6}) = 1/1{,}945 \cdot 10^{-13} = 5{,}141 \cdot 10^{12}$ atm$^{-2/3}$.
3) $K''_p = (p_{C_6H_6} \times p_{H_2}^{9})/p_{CH_4}^{6} = (1{,}945 \cdot 10^{-13})^6 = 5{,}414 \cdot 10^{-77}$ atm^4.

4.1.2. Calculul constantei de echilibru pentru reacții în faza gazoasă pe baza compoziției de echilibru

La presiuni înalte nu se poate presupune comportarea ideală a gazelor componente din amestec.

Constanta de echilibru a reacției:

$$\nu_1 A_{1(g)} + \nu_2 A_{2(g)} \ldots \rightleftarrows \nu'_1 A'_{1(g)} + \nu'_2 A'_{2(g)} + \ldots$$

este: $K = \prod_{i'} (a_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_{i} (a_{A_i})^{\nu_i}$

Ca stare standard a gazelor se alege starea de gaz pur cu fugacitatea de 1 atm la temperatura sistemului, deci activitatea fiecărui gaz component este egală cu fugacitatea.

Se presupune că amestecul gazos de reacție se comportă ca un amestec perfect de gaze reale. În aceste condiții fugacitatea unei componente din amestec se exprimă prin *relația lui Lewis*:

$$f_i = f_i^0 x_i \tag{4.16}$$

unde f_i^0 reprezintă fugacitatea componentei gazoase pure i la temperatura și presiunea sistemului. Dar,

$$f_i^0 = \gamma_i P \tag{4.17}$$

unde γ_i reprezintă coeficientul de fugacitate al componentei i la temperatura și presiunea sistemului, iar P, presiunea totală din sistemul gazos.

Combinînd relațiile (4.16) și (4.17) rezultă:

$$f_i = \gamma_i x_i P = \gamma_i \frac{n_i}{n} P. \tag{4.18}$$

unde n reprezintă numărul total de moli de substanțe gazoase din amestec.

Pe baza convenției $a_i = f_i$ se obține:

$$K = K_f = C_\gamma \cdot K_p = C_\gamma \cdot K_x \cdot P^{\Delta\nu} = C_\gamma \cdot K_n \cdot \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} \tag{4.19}$$

S-au notat : $\Delta\nu = \sum_{i'} \nu'_i - \sum_i \nu_i$; $C_\gamma = \prod_{i'} (\gamma_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_i (\gamma_{A_i})^{\nu_i}$

Între K_x și K_n există relația : $K_x = K_n \cdot n^{-\Delta\nu}$ (4.20)

La presiuni joase se poate presupune că substanțele gazoase din amestec se comportă ca gaze ideale. În aceste condiții $a_i = p_i$ și relațiile se simplifică :

$$K = K_p = K_x \cdot P^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = K_c (RT)^{\Delta\nu} \quad (4.21)$$

unde T reprezintă temperatura sistemului.

Între K_c și K_n există relația : $K_c = K_n \cdot V^{-\Delta\nu}$ (4.22)

în care V reprezintă volumul total al gazelor la echilibru.

Pentru reacțiile care decurg cu $\Delta\nu = 0$:

$$K_p = K_x = K_n = K_c \quad (4.23)$$

În acest caz constanta de echilibru este o mărime adimensională care are aceeași valoare numerică.

Exemplu de calcul

2. Fie următoarele reacții reversibile care au loc în gazele rezultate la arderea combustibililor hidrocarbonați :

$$CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} \quad (1)$$

$$H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \quad (2)$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (3)$$

La temperatura de 1500 K și presiunea de 1 atm, constantele de echilibru ale reacțiilor (1) și (2) au următoarele valori : $K_1 = 1{,}95 \cdot 10^5\ \text{atm}^{-0,5}$ și $K_2 = 1{,}876 \cdot 10^{-6}\ \text{atm}^{0,5}$. Se cere să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția (3) pentru aceleași condiții de temperatură și presiune.

Rezolvare. Pentru condițiile date se poate presupune comportarea ideală a gazelor participante la reacție :

$$K_1 = K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{0,5}}\ \text{atm}^{-0,5}; \quad K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}}{p_{H_2O}}\ \text{atm}^{0,5};$$

$K_3 = \dfrac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$. Se observă că : $K_1 K_2 = K_3$.

Rezultă : $K_3 = 1{,}876 \cdot 10^{-6}\ \text{atm}^{0,5} \times 1{,}95 \cdot 10^5\ \text{atm}^{-0,5} = 0{,}366$.

3. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ la temperatura de 700 K, cunoscînd că la echilibru presiunilor parțiale ale substanțelor reactante sînt $p_{CO} = p_{H_2O} = 0{,}2647$ atm, iar presiunea totală a amestecului gazos este 2 atm.

Rezolvare. $p_{CO_2} + p_{H_2} = 2 - (2 \times 0{,}2647) = 1{,}4706$ atm.

Rezultă: $p_{CO_2} = p_{H_2} = \frac{1}{2} \times 1{,}4706 = 0{,}7353$ atm.

Pentru condițiile date se poate considera comportarea ideală a gazelor, deci:

$$K = K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{0{,}7353^2 \text{ atm}^2}{0{,}2647^2 \text{ atm}^2} = 7{,}71.$$

4. În sinteza amoniacului realizată la 600°C și la presiunea de 1 atm, la echilibru se obțin 0,05% volumetrice amoniac. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacțiile:

$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$ (1); $NH_{3(g)} \rightleftarrows 1/2N_{2(g)} + 3/2H_{2(g)}$ (2).

Rezolvare. Se calculează fracțiile molare ale componentelor în amestecul gazos la echilibru:

$x_{NH_3} = 0{,}0005$; $x_{N_2} + x_{H_2} = 1 - 0{,}0005 = 0{,}9995$;

$x_{N_2} = \frac{1}{4} \times 0{,}9995 = 0{,}2499$; $x_{H_2} = \frac{3}{4} \times 0{,}9995 = 0{,}7496$.

Se consideră comportarea ideală a gazelor componente Pentru $P = 1$ atm, $p_i = x_i$. Rezultă:

$$K_1 = K_{p_1} = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}} = \frac{0{,}0005^2 \text{ atm}^2}{0{,}2499 \text{ atm} \times 0{,}7496^3 \text{ atm}^3} =$$

$$= 2{,}38 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2}.$$

$$K_2 = (K_1)^{-0{,}5} = (2{,}38 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-2})^{-0{,}5} = 6{,}48 \cdot 10^2 \text{ atm}.$$

5. Pentru reacția: $SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightleftarrows SO_{3(g)}$, compoziția amestecului gazos în stare de echilibru la temperatura de 800 K și presiunea de 1 atm exprimată în procente volumetrice este: 80% SO_3, 9% SO_2 și 11% O_2. Considerînd comportarea ideală a gazelor să se calculeze:

1. Constanta de echilibru pentru condițiile date exprimată în atm, $kN \cdot m^{-2}$ și $kmoli \cdot m^{-3}$.

2. Volumul ocupat de 1 kmol amestec gazos la echilibru.

Rezolvare. 1. Pentru gazele ideale: % volumetrice = % molare

Pentru: $P = 1$ atm, $p_i = x_i$; $K = K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}$

Rezultă: $K = \dfrac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} = \dfrac{0,8 \text{ atm}}{0,09 \text{ atm} \times 0,11^{0,5} \text{ atm}^{0,5}} =$

$= 26,8 \text{ atm}^{-0,5} = 26,8 \ (101,325)^{-0,5} = 2,662 \ (\text{kN} \cdot \text{m}^{-2})^{-0,5}$;

$K = 2,662 \ (\text{kN} \cdot \text{m}^{-2})^{-0,5} \ (8,3144 \text{ kN} \cdot \text{m} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800 \text{ K})^{0,5} =$

$= 217,1 \ (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^{-0,5}$.

2. Combinînd relaţiile (4.21) şi (4.22) rezultă:

$$V^{-\Delta\nu} = \frac{K_c}{K_n} = \frac{K_c}{K_p}\left(\frac{n}{P}\right)^{\Delta\nu}; \quad V^{0,5} = \frac{K_c}{K_p}\left(\frac{n}{P}\right)^{0,5} \text{ sau } V = \frac{K_c^2}{K_p^2}\left(\frac{n}{P}\right).$$

$$\text{Rezultă: } V = \frac{217,1^2 \ (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \times 1 \text{ kmol}}{26,8^2 \text{ atm}^{-1} \times 1 \text{ atm}} = 65,62 \text{ m}^3$$

6. Fie reacţia de sinteză a acidului iodhidric:

$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftarrows 2HI_{(g)}$. Amestecul iniţial conţine 0,5 moli din fiecare reactant. La atingerea echilibrului, la presiunea de 1 atm şi temperatura de 623 K, 20% molare din cantitatea iniţială de hidrogen rămîne nereacţionată. Să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei pentru condiţiile date.

Rezolvare. Se notează cu y numărul de moli de H_2 transformat la echilibru şi se efectuează bilanţul material parţial:

moli	H_2	I_2	HI
n_0	0,5	0,5	0
n_{ech}	$0,5 - y$	$0,5 - y$	$2y$

S-a notat cu n_0 şi n_{ech} numărul de moli în amestecul iniţial şi respectiv la echilibru. $(0,5 - y)/0,5 = 0,2$; $y = 0,40$, deci; $n_{H_2} = n_{I_2} = 0,1$ mol; $n_{HI} = 0,8$ mol.

Deoarece $\Delta\nu = 0$; $K = K_p = K_n = n_{HI}^2/(n_{H_2} \times n_{I_2}) = 64$.

Observaţie. Compoziţia de echilibru se poate stabili şi notînd cu y fracţiunea dintr-un mol de hidrogen transformat la echilibru. Bilanţul material pentru reacţia dată, în acest caz este:

moli	H_2	I_2	HI
n_0	0,5	0,5	0
n_{ech}	$0,5(1 - y)$	$0,5(1 - y)$	$0,5 \times 2y$

Dar: $1 - y = 0,20$; deci $y = 0,80$; $n_{H_2} = n_{I_2} = 0,1$ mol; $n_{HI} = 0,8$ mol.

7. Pentru reacţia de disociere: $A_{1(g)} \rightleftarrows \nu A_{2(g)}$ să se stabilească expresia constantei de echilibru la temperatura T şi presiunea P,

în funcţie de următoarele date : m, masa substanţei A_1 şi V volumul amestecului gazos. Se va considera comportarea ideală a gazelor :

Rezolvare. Considerînd comportarea ideală a componentelor gazoase, constanta de echilibru a reacţiei este :

$$K = K_p = K_x \cdot P^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = K_c (RT)^{\Delta\nu}$$

Se notează cu α gradul de disociere al substanţei A_1 şi se întocmeşte, următoarea schemă :

moli	A_1	A_2
n_0	1	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	$\nu\alpha$

$n = \Sigma n_{ech} = 1 - \alpha + \nu\alpha$

Constanta de echilibru este :

$$K = K_n \cdot \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{(\nu\alpha)^\nu}{1-\alpha} \cdot \left(\frac{P}{1-\alpha+\nu\alpha}\right)^{\nu-1}$$

Pentru a exprima gradul de disociere în funcţie de datele problemei se aplică ecuaţia de stare a amestecului de gaze perfecte : $PV = mRT/M_{am}$.

Deoarece masa moleculară a amestecului este : $M_{am} = x_1 M_1 + x_2 M_2$, rezultă :

$$M_{am} = \frac{1-\alpha}{1-\alpha+\nu\alpha} M_1 + \frac{\nu\alpha}{1-\alpha+\nu\alpha} M_2$$

Dar $M_2 = \frac{M_1}{\nu}$, deci $M_{am} = \frac{M_1}{1-\alpha+\nu\alpha}$

Înlocuind expresia lui M_{am} în ecuaţia de stare a gazelor rezultă :

$$\alpha = \left(\frac{M_1 PV}{mRT} - 1\right)(\nu - 1)^{-1} \qquad (4.24)$$

Înlocuind pe α în expresia constantei de echilibru rezultă :

$$K = \frac{\nu^\nu (M_1 PV - mRT)^\nu}{\nu mRT - M_1 PV} \times \left[\frac{P}{M_1 PV(\nu - 1)}\right]^{\nu-1}. \qquad (4.25)$$

8. Să se calculeze gradul de disociere şi constanta de echilibru pentru reacţia : $N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$ pentru presiunea de 1,05 atm şi temperatura de 320 K, cunoscînd că în aceste condiţii 1,35 kg N_2O_4 ocupă un volum de 0,5 m^3.

Rezolvare. $M_{N_2O_4} = 92$ u. Se aplică relația (4.24) :

$$\alpha = \frac{92 \times 1{,}05 \times 0{,}5 \times 10^3}{1{,}35 \cdot 10^3 \times 0{,}0821 \times 320} - 1 = 0{,}362.$$

Pentru condițiile date se poate presupune comportarea ideală a gazelor. Se aplică ecuația (4.25) :

$$K = K_p = \frac{4[(92 \times 1{,}05 \times 0{,}5 \times 10^3) - (1{,}35 \times 10^3 \times 0{,}0821 \times 320)]^2}{(2 \times 1{,}35 \times 10^3 \times 0{,}0821 \times 320) - (92 \times 1{,}05 \times 0{,}5 \times 10^3)} \times$$

$$\times \frac{1{,}05}{92 \times 1{,}05 \times 0{,}5 \times 10^3} = 0{,}607 \text{ atm}.$$

9. Sinteza metanolului, compus cu numeroase utilizări ca solvent, materie primă și carburant se poate realiza pornind de la gazul de sinteză conform ecuației : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftarrows CH_3OH_{(g)}$.

La temperatura de 350°C și presiunea de 300 atm, amestecul la echilibru conține 43,75% molare CH_3OH.

Se cere să se calculeze constanta de echilibru a reacției pentru condițiile date, cunoscînd coeficientul de fugacitate a metanolului egal cu 0,466.

Rezolvare. Considerăm că amestecul de reacție se comportă ca un amestec perfect de gaze reale. În aceste condiții :

$$K = K_f = C_\gamma K_p = C_\gamma K_n \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu};$$

unde $C_\gamma = \dfrac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2}^2}$ și $K_n = \dfrac{n_{CH_3OH}}{n_{CO} \cdot n_{H_2}^2}$

Coeficienții de fugacitate se stabilesc în funcție de *temperatura redusă* și de *presiunea redusă*, folosind datele din anexa 8. Pentru calcularea temperaturii și presiunii reduse se folosesc *mărimile critice ale gazelor*. Se obțin următoarele date :

Substanțe	T_c, K	P_c, atm	$T_r = T/T_c$	$P_r = P/P_c$	γ
CO	134	35	623/134 = 4,65	300/35 = 8,57	1,1
H_2	33,1	12,8	623/(33,1 + 8) = = 15,16	300/(12,8 + 8) = = 14,4	1,1

Pentru H_2 : $T_r = T/(T_c + 8)$; $P_r = P/(P_c + 8)$

Rezultă : $C_\gamma = \dfrac{0{,}466}{1{,}1 \times 1{,}1^2} = 0{,}35.$

Se întocmește schema de bilanț material:

moli	CO	H_2	CH_3OH
n_0	1	2	0
n_{ech}	$1 - y$	$2(1 - y)$	y
$n = \Sigma n_{ech} = 3 - 2y$			

Deoarece concentrația de CH_3OH din amestecul la echilibru este 43,75% molare rezultă:

$$y/(3 - 2y) = 0{,}4375;\ y = 0{,}7.$$

La echilibru: $n_{CO} = 1 - 0{,}7 = 0{,}3$ mol; $n_{H_2} = 2(1 - 0{,}7) = 0{,}6$ mol; $n_{CH_3OH} = 0{,}7$ mol; $n = 3 - (2 \times 0{,}7) = 1{,}6$ mol.

Înlocuind mărimile obținute în expresia constantei de echilibru rezultă:

$$K = 0{,}35 \times \frac{0{,}7}{0{,}3 \times 0{,}6^2}\left(\frac{300}{1{,}6}\right)^{-2} = 6{,}45 \cdot 10^{-5}\ \text{atm}^{-2}.$$

10. Să se calculeze constanta de echilibru exprimată in termeni de presiuni parțiale și de concentrații molare pentru reacția: $CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)}$, pentru temperatura de 2000 K și presiunea de 1 atm. Pentru condițiile date gradul de disociere al dioxidului de carbon este $1{,}5 \cdot 10^{-2}$. Se consideră comportarea ideală a gazelor.

Rezolvare. Se notează cu α gradul de disociere al CO_2 și se întocmește bilanțul de materiale.

moli	CO_2	CO	O_2
n_0	1	0	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	α	$0{,}5\alpha$
$n = n_{ech} = 1 + 0{,}5\alpha$			

$$K = K_p = K_x \cdot P^{\Delta\nu} = K_n\left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu}$$

Pentru condițiile date: $\alpha = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $P = 1$ atm

$$K = \frac{n_{CO} \cdot n_{O_2}^{0,5}}{n_{CO_2}}\left(\frac{P}{n}\right)^{0,5} = \frac{0{,}5^{0,5}\alpha^{1,5}}{(1 - \alpha)(1 + 0{,}5\ \alpha)^{0,5}} = 1{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{atm}^{0,5} =$$

$$= 1{,}31 \cdot 10^{-3}\ \text{atm}^{0,5}(0{,}08206\ \text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 2000\ \text{K})^{-0,5} =$$

$$= 1{,}02 \cdot 10^{-4}(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{0,5}.$$

4.1.3. Calculul constantei de echilibru pentru reacții care decurg în soluție

Pentru reacțiile care decurg între componente lichide :

$$\nu_1 A_{1(l)} + \nu_2 A_{2(l)} + \ldots \rightleftarrows \nu'_1 A'_{1(l)} + \nu'_2 A'_{2(l)} + \ldots$$

constanta de echilibru este : $K = \prod_{i'} (a_{A'_i})^{\nu'_i} / \prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}$ (4.26)

Cu excepția reacțiilor care au loc la temperaturi și presiuni foarte înalte se poate considera că amestecul de lichide se comportă ca o soluție ideală. Ca stare standard este convenabil să se aleagă starea de lichid pur la temperatura și presiunea sistemului. În aceste condiții pentru domeniul întreg de concentrații, activitățile tuturor componentelor sînt egale cu fracțiile molare.

Rezultă : $K = K_x = K_n \cdot n^{-\Delta\nu} = K_c \cdot \left(\frac{V}{n}\right)^{\Delta\nu}$ (4.27)

Exemple de calcul

11. Să se calculeze constanta de echilibru K_x și K_c la 298 K pentru reacția de obținere a acetalului :

$$2C_2H_5OH_{(l)} + CH_3CHO_{(l)} \rightleftarrows CH_3CH(OC_2H_5)_{2(l)} + H_2O_{(l)}$$

În amestecul inițial reactanții se găsesc în raportul molar $n_{C_2H_5OH}/n_{CH_3CHO} = 5/1$. În reacție s-au transformat 36,6% molare din cantitatea inițială de alcool. Volumul amestecului la echilibru este 72 cm^3.

Rezolvare. $K = K_x = K_n \cdot n^{-\Delta\nu}$, unde $K_n = \frac{n_{CH_3CH(OC_2H_5)_2} \cdot n_{H_2O}}{n_{C_2H_5OH} \cdot n_{CH_3CHO}}$

Se întocmește schema următoare :

moli	C_2H_5OH	CH_3CHO	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	H_2O
n_0	5	1	0	0
n_{ech}	$5 - 2y$	$1 - y$	y	y

$n = \Sigma n_{ech} = 6 - y.$

inînd seama de gradul de transformare al alcoolului rezultă :

$$2y/5 = 0{,}366\,;\ y = 0{,}915 \text{ moli}$$

Compoziția amestecului la echilibru este : $n_{C_2H_5OH} = 5 - (2 \times 0{,}915) = 3{,}17$ mol ; $n_{CH_3CHO} = 1 - 0{,}915 = 0{,}085$ mol ; $n_{CH_3CH(OC_2H_5)_2} = n_{H_2O} = 0{,}915$ mol ; $n = 5{,}085$ mol.

Rezultă :

$$K_n = \frac{0{,}915^2}{3{,}17^2 \times 0{,}085} = 0{,}98 \text{ mol}^{-1};\ K_x = K_n \cdot n^{-\Delta\nu} = 0{,}98 \times 5{,}085 =$$

$$= 4{,}9833;\ K_c = K_n V^{-\Delta\nu} = 0{,}98 \times 0{,}072 = 0{,}071 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

4.1.4. Calculul constantei de echilibru pentru reacții în sistem eterogen

O reacție chimică decurge în sistem eterogen dacă *reactanții* și produșii se găsesc în faze diferite.

Fie reacția reversibilă care se stabilește între componentele gazoase notate cu indicele (g) și componentele lichide sau solide :

$$\nu_1 A_{1(g)} + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' A_{1(g)}' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

Constanta de echilibru este :

$$K = \frac{(a_{A_{1(g)}'})^{\nu_1'}}{(a_{A_{1(g)}})^{\nu_1}}$$

Ca stare standard pentru substanțele solide sau lichide participante la reacție se alege starea de componentă pură la temperatura și presiunea sistemului. În aceste condiții, activitățile sînt egale cu unitatea. Faza gazoasă se comportă ca un amestec perfect. Considerînd comportarea ideală a gazelor, activitățile componentelor gazoase devin egale cu presiunile parțiale. Rezultă următoarea expresie a constantei de echilibru :

$$K = K_p = \prod_{i'} (p_{A_{i(g)}'})^{\nu_i'} / \prod_{i} (p_{A_{i(g)}})^{\nu_i} \qquad (4.28)$$

Exemple de calcul

12. Una din reacțiile care are loc în furnalul înalt la obținerea fontei este :

$$Fe_3O_{4(s)} + 4CO_{(g)} \leftrightarrows 3\,Fe_{(s)} + 4CO_{2(g)}$$

Amestecul gazos inițial conține 20% CO și 80% N_2 (în volume) la temperatura de 1000 K și la presiunea de 1 atm ; concentrația de oxid de carbon din amestecul gazos la echilibru este de 10,6% volumetrice.

Se cere să se calculeze constanta de echilibru pentru condițiile date, considerînd comportarea ideală a gazelor.

Rezolvare. Se notează cu y numărul de moli de CO transformați la echilibru.

moli	CO	N_2	CO_2
n_0	0,2	0,8	0
n_{ech}	$0,2 - 4y$	0,8	$4y$

Din datele problemei rezultă : $0,2 - 4y = 0,106$; $y = 0,0235$ mol.
La echilibru : $n_{CO} = 0,106$ mol ; $n_{N_2} = 0,8$ mol ; $n_{CO_2} = 0,094$ mol.
Se consideră că $Fe_3O_{4(s)}$ și $Fe_{(s)}$ constituie faze pure. În aceste condiții rezultă :

$$K = K_n = n^4_{CO_2}/n^4_{CO} = (0,094/0,106)^4 = 0,8868^4 = 0,6184.$$

4.2. Calculul compoziției de echilibru pentru reacții individuale

Pentru sistemele în care are loc o singură reacție chimică, calculul compoziției de echilibru se efectuează simplu, pe baza expresiei constantei de echilibru. În calcule se ține seama de unitatea de măsură în care este exprimată constanta de echilibru.

Exemple de calcul

13. Se consideră reacția : $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)}$ care are loc la temperatura de 2700 K și presiunea de 1 atm. Pentru condițiile date constanta de echilibru este $K = 6,7 \cdot 10^{-3}$. Se cere să se calculeze compoziția în procente volumetrice a amestecului de reacție la echilibru. În amestecul inițial reactanții se găsesc în raportul molar N_2/O_2 de 1 : 1 (I) și 10 : 1 (II). Se va considera comportarea ideală a gazelor.

Rezolvare. Se notează cu y numărul de moli de azot transformați la echilibru.

moli	amestecul I			amestecul II		
	N_2	O_2	NO	N_2	O_2	NO
n_0	1	1	0	10	1	0
n_{ech}	$1 - y$	$1 - y$	$2y$	$10 - y$	$1 - y$	$2y$

Pentru amestecul I : $K = 6,7 \cdot 10^{-3} = 4y^2/(1 - y)^2$; $y = 0,0393$.

Compoziţia de echilibru, exprimată în procente volumetrice se calculează astfel:

$$n_{N_2} = 0{,}9607 \text{ mol}; \quad (0{,}9607/2)\,100 = 48{,}04\%\ N_2$$
$$n_{O_2} = 0{,}9607 \text{ mol}; \quad (0{,}9607/2)\,100 = 48{,}04\%\ O_2$$
$$n_{NO} = 0{,}0786 \text{ mol}; \quad (0{,}0786/2)\,100 = 3{,}92\%\ NO.$$
$$\sum n_{ech} = 2 \text{ mol}$$

Pentru amestecul II: $K = 6{,}7 \cdot 10^{-3} = \dfrac{4y^2}{(10-y)(1-y)}$; $y = 0{,}1206$

Compoziţia de echilibru în procente volumetrice este:

$$n_{N_2} = 9{,}8794 \text{ mol}; \quad (9{,}8794/11)\,100 = 89{,}81\%\ N_2$$
$$n_{O_2} = 0{,}8794 \text{ mol}; \quad (0{,}8794/11)\,100 = 7{,}99\%\ O_2$$
$$n_{NO} = 0{,}2412 \text{ mol}; \quad (0{,}2412/11)\,100 = 2{,}20\%\ NO.$$
$$\sum n_{ech} = 11 \text{ mol.}$$

14. Un amestec de gaze cu următoarea compoziţie exprimată în procente volumetrice: 35% CO, 62% H_2 şi 3% CO_2 este condus într-un reactor unde are loc reacţia: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ la temperatura de 600 K şi presiunea de 1 atm. Considerînd comportarea ideală a gazelor să se calculeze compoziţia la echilibru a amestecului de reacţie. Pentru condiţiile date $K = 27{,}40$.

Rezolvare. Se întocmeşte schema de bilanţ material:

moli	CO	H_2O	CO_2	H_2
n_0	35	62	3	0
n_{ech}	$35 - y$	$62 - y$	$3 + y$	y

$$n = \sum n_{ech} = 100$$

Constanta de echilibru este:

$$K = K_p = K_n = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}}$$

Rezultă:

$$27{,}4 = \frac{y(3+y)}{(35-y)(62-y)}; \qquad y = 33{,}44.$$

Compoziţia de echilibru în procente volumetrice este:

$$35 - 33{,}44 = 1{,}56\%\ CO; \qquad 3 + 33{,}44 = 36{,}44\%\ CO_2$$
$$62 - 33{,}44 = 28{,}56\%\ H_2O; \qquad 33{,}44\%\ H_2$$

15. Să se calculeze presiunile parțiale ale componentelor din amestecul gazos la echilibru, care se formează în reacția: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ la 1000 K, cunoscînd că volumul vasului de reacție este 15 l, iar constanta de echilibru pentru condițiile date este 1,37. Amestecul inițial conține 1 mol CO și 0,5 moli H_2O. Se consideră comportarea de gaz ideal.

Rezolvare. $K = K_p = K_n = \dfrac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}}$

moli	CO	H_2O	CO_2	H_2
n_0	1	0,5	0	0
n_{ech}	$1-y$	$0,5-y$	y	y

$n = \sum n_{ech} = 1,5$ mol

Rezultă: $1,37 = y^2/(1-y)(0,5-y)$; $y = 0,3562$.
Compoziția la echilibru exprimată în număr de moli:

$n_{CO} = 1 - 0,3562 = 0,6438$ mol; $n_{H_2O} = 0,5 - 0,3562 = 0,1438$ mol;
$n_{CO_2} = n_{H_2} = 0,3562$ mol.

Compoziția la echilibru exprimată prin presiuni parțiale, calculate cu relația: $p_i = n_i RT/V$ este:

$p_{CO} = 0,6438 \times 0,08206 \times 1000/15 = 3,522$ atm]
$p_{H_2O} = 0,1438 \times 0,08206 \times 1000/15 = 0,787$ atm
$p_{CO_2} = p_{H_2} = 0,3562 \times 0,08206 \times 1000/15 = 1,949$ atm

16. Pentru reacția de formare a amoniacului: $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$ constanta de echilibru la 450°C și 300 atm este $K_p = 3,5 \cdot 10^{-5}$ atm^{-2}. În amestecul inițial reactanții se găsesc în rapoarte stoechiometrice. Cunoscînd următoarele valori ale mărimilor critice:

	H_2	N_2	NH_3
T_c, °C	—239,9	—147,1	132,4
p_c, atm	12,8	33,5	111,5

să se calculeze compoziția de echilibru exprimată în procente molare.

Rezolvare. Se presupune că amestecul gazos se comportă ca un amestec perfect de gaze reale. Constanta de echilibru este descrisă de relația:

$$K = K_f = C_\gamma \cdot K_p = C_\gamma \cdot K_n \cdot \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{(\gamma^2_{NH_3})}{\gamma_{N_2} \cdot \gamma^3_{H_2}} \times \frac{n^2_{NH_3}}{n_{N_2} \cdot n^3_{H_2}} \times \left(\frac{P}{n}\right)^{-2}$$

Se calculează mărimile reduse și coeficienții de fugacitate. Se obțin următoarele rezultate:

	$T_r = T/T_c$	$P_r = P/P_c$	γ
H_2	17,55	14,4	1,08
N_2	5,74	9,00	1,14
NH_3	1,78	2,70	0,91

Pentru H_2: $T_c = T/(T_c + 8)$; $P_c = P/(P_c + 8)$.

Se notează cu y fracțiunea dintr-un mol de H_2 transformată la echilibru:

moli	N_2	H_2	NH_3
n_0	1	3	0
n_{ech}	$1 - y$	$3(1 - y)$	$2y$

$n = \sum n_{ech} = 4 - 2y$

Rezultă:

$$3{,}5 \cdot 10^{-5} = \frac{0{,}91^2}{1{,}14 \times 1{,}08^3} \times \frac{16\, y^2(2 - y)^2}{27(1 - y)^3(1 - y)} \times \frac{1}{300^2}\ ;\ y = 0{,}503.$$

Compoziția de echilibru, exprimată în procente molare este:

$n_{NH_3} = 1{,}006$ mol; $(1{,}006/2{,}994)\,100 = 33{,}60\%$ NH_3
$n_{N_2} = 0{,}497$ mol; $(0{,}497/2{,}994)\,100 = 16{,}60\%$ N_2
$n_{H_2} = 1{,}491$ mol; $(1{,}491/2{,}994)\,100 = 49{,}80\%$ H_2

$\sum n_{ech} = 2{,}994$ mol

17. Folosind ca exemplu reacția de formare a oxidului de azot: $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)}$ să se demonstreze că randamentul maxim al reacției corespunde raportului stoechiometric al reactanților.

Rezolvare. Se notează cu Y raportul molar al reactanților la echilibru:

$$Y = x_{O_2}/x_{N_2}.$$

Deoarece $x_{N_2} + x_{O_2} + x_{NO} = 1$ rezultă că:

$$x_{O_2} = \frac{Y}{1 + Y}(1 - x_{NO});\quad x_{N_2} = \frac{1}{1 + Y}(1 - x_{NO})$$

Constanta de echilibru a reacției în cazul comportării ideale a gazelor pentru $\Delta\nu = 0$ este:

$$K = K_x = \frac{4\, x_{NO}^2(1 + Y)^2}{Y(1 - x_{NO})^2}$$

de unde :

$$f(Y) = \frac{Y}{(1+Y)^2} = \frac{4\,x_{NO}^2}{K(1-x_{NO})^2}$$

Valoarea lui Y corespunzătoare punctului de maxim sau de minim se determină din condiţia : $f'(Y) = 0$, deci :

$$f'(Y) = \frac{(1+Y)^2 - 2Y(1+Y)}{(1+Y)^4} = \frac{1-Y}{(1+Y)^3}$$

Derivata de ordinul 2 :

$$f''(Y) = \frac{-(1+Y)^3 - 3(1-Y)(1+Y)^2}{(1+Y)^6} = \frac{2(Y-2)}{(1+Y)^4}$$

deci pentru $Y = 1$, $f''(Y) < 0$ şi randamentul reacţiei va fi maxim.

4.3. Calculul gradului de disociere pentru reacţii în fază gazoasă

Fie reacţia chimică de disociere : $A_{1(g)} \rightleftarrows \nu_2 A_{2(g)} + \nu_3 A_{3(g)}$

Gradul de disociere α reprezintă numărul de moli de substanţă A_1 disociată, raportată la numărul iniţial de moli de substanţă A_1.

Pentru calcularea gradului de disociere se întocmeşte schema de bilanţ material.

moli	A_1	A_2	A_3
n_0	1	0	0
n_{ech}	$1-\alpha$	$\nu_2\alpha$	$\nu_3\alpha$

$$n = \sum n_{ech} = 1 - \alpha(1 - \nu_2 - \nu_3)$$

În ipoteza comportării ideale a gazelor :

$$K = K_p = K_n\left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{(\nu_2\alpha)^{\nu_2}\cdot(\nu_3\alpha)^{\nu_3}\cdot P^{\Delta\nu}}{(1-\alpha)[1-\alpha(1-\nu_2-\nu_3)]^{\Delta\nu}} \qquad (4.29)$$

Cunoscînd constanta de echilibru, prin rezolvarea ecuaţiei (4.29) se obţine valoarea gradului de disociere α.

Exemple de calcul

18. Fie reacţia de disociere : $A_{1(g)} \rightleftarrows 2A_{2(g)}$. Considerînd comportarea ideală a gazelor se cere :

1. Să se exprime constanta de echilibru în funcţie de gradul de disociere ($0 \leqslant \alpha \leqslant 1$).

2. Luînd ca exemplu reacţia de disociere a oxigenului : $O_{2(g)} \rightleftarrows 2O_{(g)}$, să se calculeze gradul de disociere la temperatura de 2000 K şi presiunea de 1 atm. Pentru condiţiile date, constanta de echilibru este $K = 0{,}522$ atm.

Rezolvare. 1. Se întocmeşte următoarea schemă :

moli	A_1	A_2
n_0	1	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	2α

$$n = \sum n_{ech} = 1 + \alpha$$

Rezultă :

$$K = K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P \text{ sau } \alpha = \left(\frac{K}{4P + K}\right)^{0,5}$$

2. Pentru reacţia de disociere a O_2($A_1 \equiv O_{2(g)}$, $A_2 \equiv O_{(g)}$) rezultă :

$$\alpha = [0{,}522/(4 + 0{,}522)]^{0,5} = 0{,}34.$$

19. Fie reacţia de disociere : $2A_{1(g)} \rightleftarrows 2A_{2(g)} + A_{3(g)}$. Considerînd comportarea ideală a gazelor se cere :

1. Să se exprime constanta de echilibru în funcţie de gradul de disociere ($0 \leqslant \alpha \leqslant 1$).

2. Luînd ca exemplu reacţia de disociere a dioxidului de azot :- $2NO_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$ să se calculeze gradul de disociere la temperatura de 1000 K şi la presiunea de 1 atm. Pentru condiţiile date constanta de echilibru pentru reacţia inversă este $K'_p = 55127$ atm^{-1}.

Rezolvare. 1.

moli	A_1	A_2	A_3
n_0	2	0	0
n_{ech}	$2(1 - \alpha)$	2α	α

$$n = \sum n_{ech} = 2 + \alpha$$

Rezultă :

$$K = K_p = K_n \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{\alpha^3 P}{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}$$

2. $K_p = \dfrac{1}{K'_p} = 1{,}814 \cdot 10^{-5}$ atm ; $A_1 \equiv NO_{2(g)}$, $A_2 \equiv NO_{(g)}$, $A_3 \equiv O_{2(g)}$.

Rezultă :

$$1{,}814 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}; \quad \alpha = 0{,}0325$$

20. Fie reacţia de disociere : $A_{1(g)} \rightleftarrows A_{2(g)} + 1/2A_{3(g)}$. Considerînd comportarea ideală a gazelor, se cere :

1. Să se exprime constanta de echilibru în funcţie de gradul de disociere ($0 \leqslant \alpha \leqslant 1$).

2. Luînd ca exemplu reacţia de disociere termică a apei $H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$ să se calculeze gradul de disociere al apei la 3000 K şi presiunea de 1 atm, cunoscînd că pentru condiţiile date, constanta de echilibru a reacţiei inverse $K'_p = 22{,}5$ atm$^{-0,5}$.

Rezolvare. 1.

moli	A_1	A_2	A_3
n_0	1	0	0
n_{ech}	$1-\alpha$	α	$0{,}5\alpha$

$$n = \sum n_{ech} = 1 + 0{,}5\alpha$$

Rezultă :

$$K = K_p = K_n\left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{\alpha^{1,5}P^{0,5}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{0,5}}$$

2. $A_1 \equiv H_2O_{(g)}$; $A_2 \equiv H_{2(g)}$; $A_3 \equiv O_{2(g)}$

$$\frac{1}{22{,}5} = \frac{\alpha^{1,5}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{0,5}}; \quad \alpha = 0{,}146.$$

21. În gazele de evacuare ale motorului cu aprindere prin scînteie s-a pus în evidenţă formaldehida CH_2O, care în condiţiile existente de temperatură şi presiune înaltă se găseşte parţial disociată, conform ecuaţiei : $CH_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + H_{2(g)}$. Pentru această reacţie constanta de echilibru poate fi calculată cu următoarea relaţie :

$$\lg K_p = \frac{374}{T} - 5{,}431 \text{ (atm)} \qquad (4.30)$$

Se cere : 1. Să se deducă relaţia de dependenţă a gradului de disociere de temperatură şi de presiune, considerînd $K_p \ll 1$.

2. Să se calculeze gradul de disociere al CH_2O la temperatura de 1000 K şi presiunea de 1 atm.

3. Să se calculeze gradul de disociere la aceeaşi temperatură, dar la presiunea de 10 atm. Se va considera ipoteza simplificatoare a comportării ideale a gazelor.

Rezolvare. 1.

moli	CH_2O	CO	H_2
n_0	1	0	0
n_{ech}	$1-\alpha$	α	α

$$n = \sum n_{ech} = 1 + \alpha$$

Rezultă:

$$K = K_p = K_n \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

de unde:

$$\alpha = \left(\frac{K_p}{K_p + P}\right)^{0,5} \tag{4.31}$$

Pentru valori $K_p \ll 1$, relaţia (4.31) devine:

$$\alpha = (K_p/P)^{0,5} \tag{4.32}$$

Prin logaritmare şi combinarea relaţiilor (4.30) şi (4.32) rezultă

$$\lg \alpha = \frac{187}{T} - \frac{\lg P}{2} - 2,7155.$$

2. Pentru $T = 1000$ K şi $P = 1$ atm; $\lg \alpha = -2,5285$; $\alpha = 2,96 \cdot 10^{-3}$

3. Pentru $T = 1000$ K şi $P = 10$ atm; $\lg \alpha = -3,0285$; $\alpha = 9,36 \cdot 10^{-4}$.

4.4. Calculul echilibrelor chimice din date termodinamice

4.4.1. Calculul constantei de echilibru pe baza entalpiei libere standard

Pentru reacţia chimică:

$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftarrows \sum_{i'} \nu'_i A'_i$$

variaţia entalpiei libere este:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{\prod_{i'} (a_{A_i'})^{\nu_i'}}{\prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}} \tag{4.33}$$

La echilibru, $\Delta G_{P,T} = 0$, deci:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{\prod_{i'} (a_{A_i'})_{ech}^{\nu_i}}{\prod_i (a_{A_i})_{ech}^{\nu_i}} = -RT \ln K. \tag{4.34}$$

Ecuaţiile (4.33) şi (4.34) sînt cunoscute sub numele de *izoterme de reacţie.*

Exemple de calcul

22. Una din reacţiile care are loc la reformarea benzinelor în scopul măririi cifrei octanice este dehidrogenarea ciclohexanului: $C_6H_{12(g)} \rightleftarrows C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)}$.

Considerînd comportarea ideală a gazelor se cere să se calculeze:

1. Constanta de echilibru pentru temperatura de 298 K şi presiunea de 1 atm, cunoscînd valorile entalpiilor libere standard de formare ale componentelor:

	$C_6H_{6(g)}$	$C_6H_{12(g)}$
$(\Delta G_f^0)_{298}$, kcal · mol^{-1}	30,989	7,590

2. Constanta de echilibru la temperatura de 673 K şi presiunea de 1 atm, cunoscînd entalpia liberă standard de reacţie $\Delta G_{673}^0 = 16{,}12$ kcal.

Rezolvare.

1. $\Delta G^\circ = \sum_P \nu' \Delta G_f^0 - \sum_R \nu \Delta G_f^0$; $\Delta G_{298}^0 = 30989 - 7590 = 23399$ cal.

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{23399}{1{,}987 \times 298} = -39{,}5169;\ K_{298} = 6{,}89 \cdot 10^{-18}.$$

2. $\ln K_{673} = -\frac{16120}{1{,}987 \times 673} = -12{,}0546,\ K_{673} = 5{,}82 \cdot 10^{-6}$.

23. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția de reducere a magnetitei în condiții standard la 298 K:

$$Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} \rightleftarrows 3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$$

cunoscînd următoarele date termodinamice:

	$Fe_3O_{4(s)}$	$H_2O_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$Fe_{(s)}$
ΔH_f^0, cal · mol^{-1}	—266900	—57798	0	0
S°, cal · mol^{-1} · K^{-1}	35,00	45,106	31,21	6,49

Rezolvare.

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_P \nu'(\Delta H_f^0)_{298} - \sum_R \nu(\Delta H_f^0)_{298} = -4 \times 57798 + 266900 =$$

$$= 35708 \text{ cal.}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_P \nu' S_{298}^0 - \sum_R \nu S_{298}^0 = (3 \times 6{,}49) + (4 \times 45{,}106) -$$

$$- 35 - (4 \times 31{,}21) = 40{,}054 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 35708 - (298 \times 40{,}054) = 23771{,}91 \text{ cal.}$$

$$\ln K_{298} = -\frac{23771{,}91}{1{,}987 \times 298} = -40{,}1467\,; \; K = 3{,}67 \cdot 10^{-18}.$$

24. Să se calculeze constanta de echilibru la temperatura de 298 K pentru reacția: $6\,C_{(s)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows C_6H_{6(g)}$ cunoscînd că entalpia liberă standard de formare a benzenului lichid este 29730 cal · mol^{-1}. Presiunea vaporilor saturați de benzen la 298 K este 92 mm Hg.

Rezolvare. Ținînd seama de procesul de vaporizare: $C_6H_{6(l)} \rightleftarrows C_6H_{6(g)}$, variația entalpiei libere standard la 298 K pentru benzenul în stare de vapori este:

$$\Delta G^0_{C_6H_6(g)} = \Delta G^0_{C_6H_6(l)} - RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 29730 - 1{,}987 \times 298 \times \ln 92/760 =$$

$$= 30980{,}3 \text{ cal.}$$

$$\text{Deci: } \ln K_{298} = -\frac{30980{,}3}{1{,}987 \times 298} = -52{,}3205\,; \; K_{298} = 1{,}895 \cdot 10^{-23}.$$

25. La cracarea unui produs petrolier, în scopul obținerii carburanților de calitate are loc și următoarea reacție:

Se cere : 1. Să se calculeze constanta de echilibru la temperatura de 500 K şi presiunea de 1 atm, cunoscînd entalpiile libere standard de legătură pentru aceeaşi temperatură : $\Delta G^0_{C-C} = 21{,}2$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, $\Delta G^0_{C-O} = 9{,}2$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

2. Să se prevadă dacă reacţia directă este posibilă termodinamic la temperatura dată, cunoscînd că butanul este introdus în reactor la presiunea de 40 atm, iar produsele de cracare sînt scoase din reactor la presiunile parţiale de 1,3 atm.

Rezolvare. 1. Pentru reacţia dată : $\Delta G^0_{500} = \Delta G^0_{C-C} - 2\Delta G^0_{C-O} = 21{,}2 - 2 \times 9{,}2 = 2{,}8$ kcal.

$$\ln K_{500} = -2800/(1{,}987 \times 500) = -2{,}8183\,;\ K_{500} = 5{,}97 \cdot 10^{-2}$$

$$2.\ \Delta G_{500} = \Delta G^0_{500} + RT \ln \frac{p_{CH_4} \cdot p_{C_6H_6}}{p_{C_4H_{10}}} = 2800 + 1{,}987 \times 500 \times \times \ln (1{,}3^2/40) = -343{,}58 \text{ cal} < 0.$$

Reacţia decurge în sens direct.

26. În gazele provenite din arderea cărbunilor sulfuroşi în cazanele termocentralelor electrice au loc următoarele reacţii :

$$SO_{3(g)} + CO_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + SO_{2(g)}\ (I)\,;\ SO_{3(g)} \rightleftarrows SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}\ (II)\,;$$

$$CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}\ (III).$$

Să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei (I) la 1200 K şi la presiunea de 1 atm pe baza următoarelor date termodinamice :

$$(\Delta G^0_{II})_{1200} = 3{,}08 \text{ kcal},\ (\Delta G^0_{III})_{1200} = -42{,}39 \text{ kcal}.$$

Rezolvare. Deoarece : *ec* (I) = *ec* (II) + *ec* (III) rezultă :

$$\Delta G^0_I = \Delta G^0_{II} + \Delta G^0_{III} = 3{,}08 - 42{,}39 = -39{,}31 \text{ kcal}.$$

$$\ln K_1 = 39310/1{,}987 \times 1200 = 16{,}4863\,;\ K_I = 1{,}45 \cdot 10^7.$$

4.4.2. Dependenţa constantei de echilibru de temperatură

Variaţia constantei de echilibru în funcţie de temperatură se poate calcula cu precizie pe baza izocorei sau izobarei de reacţie sau se poate determina cu relaţii aproximative de calcul.

În literatura de specialitate există, pentru numeroase reacţii chimice, de interes practic, tabele cu valorile constantelor de echilibru calculate pentru un interval larg de temperaturi şi expresiile constantelor de echilibru în funcţie de temperatură (anexa 9).

Dependența de temperatură a constantei de echilibru este exprimată de următoarele relații:

Ecuația izocorei pentru reacții care decurg la volum constant:

$$\frac{\mathrm{d} \ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{4.35}$$

Ecuația izobarei pentru reacții care decurg la presiunea constantă:

$$\frac{\mathrm{d} \ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \tag{4.36}$$

Ecuația (4.36) este cunoscută sub numele de *ecuația van't Hoff.*

1. *Pentru intervale înguste de temperatură se poate presupune că entalpia standard de reacție* ΔH° *este constantă* ($\Delta C_p^0 = 0$).

Prin integrarea ecuației (4.36) în intervalul de temperatură (T_1, T_2) se obține:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right) \tag{4.37}$$

Prin integrarea nedefinită a ecuației (4.36) se obține:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + I_K \tag{4.38}$$

Constanta de integrare I_K se poate determina prin calcul numeric sau grafic. Ecuația (4.38) corespunde la forma generală:

$$\ln K = \frac{A}{T} + I_K \tag{4.39}$$

Prin reprezentarea grafică a funcției $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se pot calcula ambele constante A și I_K care reprezintă coeficientul unghiular și respectiv ordonata la origine a dreptei.

2. *Pentru intervale largi de temperatură este necesar să se ia în considerare dependența de temperatură a entalpiei standard de reacție descrisă de relația lui Kirchhoff:*

$$\Delta H_T = \int \Delta C_p(T)\, \mathrm{d}T = \int (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta d T^{-2})\, \mathrm{d}T$$

care prin integrare nedefinită devine:

$$\Delta H_T = I_H + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \Delta\, \mathrm{d}T^{-1}$$

Înlocuind în ecuaţia (4.36) şi integrînd se obţine:

$$\ln K = \frac{1}{R}\left(-\frac{I_H}{T} + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{6} T^2 + \frac{\Delta d}{2} T^{-2}\right) + I_K \tag{4.40}$$

unde I_H şi I_K sînt constante de integrare.

Relaţia (4.40) *este valabilă numai pentru intervalul de temperatură în care este valabilă ecuaţia* $\Delta C_p = f(T)$.

Pentru efectuarea calculelor este necesar să se cunoască dependenţa $C_p = f(T)$ pentru toate substanţele participante la reacţie şi cel puţin o valoare $\Delta H°$ şi K (sau $\Delta G°$) la orice temperatură.

Dacă se cunosc mai multe valori ale constantei de echilibru la diferite temperaturi se poate aplica metoda grafică. În acest caz ecuaţia (4.40) se scrie sub forma:

$$\sum = I_K - \frac{I_H}{T} = R \ln K - \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{6} T^2 - \frac{\Delta d}{2} T^{-2} \tag{4.41}$$

Prin reprezentarea grafică a funcţiei $\sum = f(T^{-1})$ se obţin simultan constantele I_H şi I_K.

Cînd nu este necesară determinarea constantelor de echilibru cu mare precizie se pot folosi *relaţii aproximative de calcul.*

Dacă se cunosc numai valorile ΔH^0_{298} şi ΔG^0_{298} se poate folosi relaţia stabilită prin combinarea ecuaţiilor (4.34) şi (4.37)

$$\lg K = 0{,}000733\ (\Delta H^0_{298} - \Delta G^0_{298}) - \frac{\Delta H^0_{298}}{4{,}576\ T}. \tag{4.42}$$

Exemple de calcul

27. Să se calculeze constanta de echilibru la temperatura de 1000 K şi presiunea $P = 1$ atm pentru reacţia:

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

cunoscînd $\Delta H^0_{1000} = 2770$ cal şi $K_{950} = 1{,}585$.

Rezolvare. Deoarece în intervalul de temperatură dat (50 K) se poate presupune că entalpia standard de reacţie este constantă se aplică relaţia:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \Delta H° \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\ ;\ \ln K_{1000} = \ln 1{,}585 -$$

$$- \frac{2770 \times 50}{950 \times 1000} = 0{,}31479\ ;\ K_{1000} = 1{,}37.$$

28. Argintul este corodat de hidrogenul sulfurat conform reacţiei chimice : $2Ag_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightleftarrows Ag_2S_{(s)} + H_{2(g)}$.

Să se calculeze valoarea aproximativă a constantei de echilibru la temperatura de 500 K, folosind următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	$(\Delta G_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}
$Ag_2S_{(s)}$	—7605	—9620
$H_2S_{(g)}$	—4815	—7892

Rezolvare. $\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_f^0)_{Ag_2S} - (\Delta H_f^0)_{H_2S} = -7605 + 4815 = -2790$ cal.

$\Delta G_{298}^\circ = (\Delta G_f^0)_{Ag_2S} - (\Delta G_f^0)_{H_2S} = -9620 + 7892 = -1728$ cal.

Din ecuaţia (4.42) rezultă :

$$\lg K_{500} = 0{,}000733(\Delta H_{298}^0 - \Delta G_{298}^0) - \frac{\Delta H_{298}^0}{4{,}576\ T} =$$

$$= 0{,}000733 \times 1062 + \frac{2790}{4{,}576 \times 500} = 0{,}441\ ;\ K_{500} = 2{,}76.$$

29. Să se calculeze ΔG_{400}^0 şi K_{400} pentru reacţia de hidrogenare a etenei : $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows C_2H_{6(g)}$, la $P = 1$ atm, cunoscînd că în intervalul de temperatură 298—400 K, $\Delta C_p = 0$, precum şi următoarele date termodinamice : $\Delta H_{298}^0 = -32732$ cal şi $\Delta G_{298}^0 = -24142$ cal.

Rezolvare. Deoarece $\Delta G_T^0 = -RT \ln K$ şi ţinînd seama de ecuaţia (4.36) rezultă :

$$\frac{\Delta G_{T_2}^0}{T_2} = \frac{\Delta G_{T_1}^0}{T_1} - \Delta H^\circ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

Deci :

$$\frac{\Delta G_{400}^0}{400} = -\frac{24142}{298} + 32732\ \frac{400 - 298}{298 \times 400} = -53{,}004\ \text{cal} \cdot \text{K}^{-1}\ ;$$

$$\Delta G_{400}^0 = -53{,}004 \times 400 = -21201{,}6\ \text{cal}.$$

$$\ln K_{400} = -\frac{\Delta G_{400}^0}{R \times 400} = \frac{53{,}004}{1{,}987} = 26{,}6754\ ;\ K_{400} = 3{,}85 \cdot 10^{11}.$$

30. Să se calculeze presiunea dioxidului de carbon rezultat prin disocierea carbonatului de argint : $Ag_2CO_{3(s)} \rightleftarrows Ag_2O_{(s)} + CO_{2(g)}$

la 358 K, cunoscînd următoarele date termodinamice:

	$CO_{2(g)}$	$Ag_2O_{(s)}$	$Ag_2CO_{3(s)}$
$(\Delta H^0_f)_{298}$, kcal · mol^{-1}	—94,052	—7,306	—120,97
S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	51,06	29,09	40,00

Rezolvare. Ca stare standard pentru componentele solide din sistem se alege starea de componentă pură la temperatura și presiunea sistemului ($a = 1$). Se consideră comportarea ideală a CO_2.

$$K = K_p = p_{CO_2}$$

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_f)_{CO_2} + (\Delta H^0_f)_{Ag_2O} - (\Delta H^0_f)_{Ag_2CO_3} = -94052 -$$

$$-7306 + 120970 = 19612 \text{ cal.}$$

$$\Delta S^0_{298} = S^0_{CO_2} + S^0_{Ag_2O} - S^0_{Ag_2CO_3} = 51,06 + 29,09 - 40 =$$

$$= 40,15 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Rezultă: $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = 19612 - 298 \times 40,15 =$
$= 7647,3$ cal.

Deci:

$$\text{în } K_{298} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{7647,3}{298 \times 1,987} = -12,915; \quad K_{298} = 2,46 \cdot 10^{-6}$$

Pentru intervalul de temperatură 298—358 K, ΔH° se poate considera constant, deci:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right).$$

$$\ln K_{358} = -12,915 + \frac{19612}{1,987} \times \frac{(358 - 298)}{298 \times 358} = -7,3639;$$

$$K_{358} = 6,34 \cdot 10^{-4} \text{ (atm)}; \quad P_{CO_2} = 6,34 \cdot 10^{-4} \text{ atm.}$$

31. Pentru reacția de disociere a dioxidului de carbon: $CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ se cunosc următoarele valori ale constantei de echilibru, măsurate la presiunea de 1 atm:
$K_{1800} = 2,075 \cdot 10^{-5}$; $K_{1850} = 3,484 \cdot 10^{-4}$. Se cere să se calculeze:

1. Entalpia standard de reacție.
2. Expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.

Rezolvare. 1. În intervalul de temperatură 1800—1850 K, ΔH° poate fi considerată constantă. Deci:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + I_K = \frac{A}{T} + I_K$$

Pentru calcularea constantelor A și I_K se formează sistemul de ecuații :

$$\begin{cases} \ln K_{1800} = \dfrac{A}{1800} + I_K \\ \ln K_{1850} = \dfrac{A}{1850} + I_K \end{cases} \quad \text{sau} \quad \begin{cases} -10{,}783 = \dfrac{A}{1800} + I_K \\ -7{,}9622 = \dfrac{A}{1850} + I_K \end{cases}$$

Rezultă :

$$A = -187810\,;\ I_K = 93{,}556\,;\ \Delta H^\circ = -A \times R = 373178{,}5 \text{ cal.}$$

$$2.\ \ln K = -\frac{187810}{T} + 93{,}556.$$

32. Pentru reacția de disociere : $N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$ variația entalpiei libere standard în funcție de temperatură este descrisă de relația : $\Delta G^\circ = 13600 - 41{,}6\ T$. Se cere să se calculeze temperatura la care gradul de disociere al N_2O_4 este 50%, la presiunea de 1 atm.

Rezolvare. Se consideră comportarea ideală a gazelor. Se notează cu α gradul de disociere și se întocmește schema :

moli	N_2O_4	NO_2
n_0	1	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	2α

$$n = \sum n_{ech} = 1 + \alpha$$

Constanta de echilibru este : $K = K_p = K_n \left(\dfrac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \dfrac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} =$

$= 1{,}3333.$

Dar : $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -1{,}987 \times \ln 1{,}3333 \times T = -0{,}5716\ T.$

Din datele problemei : $\Delta G^\circ = 13600 - 41{,}6\ T.$

Rezultă : $13600 - 41{,}6\ T = -0{,}5716\ T\,;\ T = 331{,}48$ K.

33. Fabricarea din metan a negrului de fum, ingredient pentru cauciuc se bazează pe următoarea reacție : $CH_{4(g)} \rightleftarrows C_{(s)} + 2H_{2(g)}$.

Se cunosc următoarele valori ale constantelor de echilibru : $\lg K_{973} = 0{,}5977$, (atm) ; $\lg K_{1073} = 0{,}9974$, (atm). Presiunea amestecului gazos la echilibru este 1 atm. Se cere :

1. Constanta de echilibru funcție de temperatură și ΔH°, considerată constantă, în intervalul 973—1073 K.

2. Entalpia liberă standard de reacție funcție de temperatură.

3. Gradul de disociere al metanului funcție de temperatură ($P = 1$ atm).

4. Gradul de disociere la temperatura de 973 K și respectiv 1073 K.

Rezolvare.

$$1.\ \lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{2{,}303\ RT} + I_K = -\frac{A}{T} + I_K .$$

Pentru calcularea constantelor A și I_K formăm sistemul de ecuații :

$$\begin{cases} 0{,}5977 = -\dfrac{A}{973} + I_K \\ 0{,}9974 = -\dfrac{A}{1073} + I_K \end{cases}$$

Rezultă : $A = 4172{,}9$; $I_K = 4{,}886$; $\Delta H^\circ = 19095{,}2$ cal.

$$\lg K = -\frac{4172{,}9}{T} + 4{,}886,\ (\text{atm}).$$

2. $\Delta G^\circ = -4{,}576\ T \lg K = 19095{,}2 - 22{,}358\ T$, cal.

3. Constanta de echilibru este descrisă de relația :

$$K = a_C \times a^2_{H_2} / a_{CH_4}$$

Alegînd ca stare standard pentru carbon, starea de componentă pură la temperatura și presiunea sistemului, $a_C = 1$. Considerînd comportarea ideală a gazelor componente rezultă :

$$K = K_p = K_n \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu}$$

Se notează cu α gradul de disociere al CH_4.

moli	CH_4	H_2
n_0	1	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	2α

$n = \sum n_{ech} = 1 + \alpha$ (pentru faza gazoasă)

Rezultă :

$$K = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}\ ; \qquad \alpha = \left(\frac{K}{4 + K}\right)^{0{,}5}$$

Ținînd seama de expresia $K = f(T)$ dedusă la punctul 1 și trecînd la logaritm natural, rezultă:

$$\alpha = 100 \left[\frac{\exp\left(-\frac{9610{,}19}{T} + 11{,}25\right)}{4 + \exp\left(-\frac{9610{,}19}{T} + 11{,}25\right)} \right]^{0{,}5}, \% \qquad (4.43)$$

4. Aplicînd relaţia (4.43) rezultă: $\alpha_{973} = 70{,}48\%$; $\alpha_{1073} = 84{,}40\%$.

34. Pentru reacţia de dehidrogenare a etanului: $C_2H_{6(g)} \rightleftarrows C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}$ s-au obţinut următoarele valori ale constantei de echilibru la diferite temperaturi, la $P = 1$ atm:

T, K	653	718	773
lg K	−3,924	−3,119	−2,500

Se cere să se calculeze entalpia standard de reacţie.

Rezolvare.

$$\frac{\mathrm{d} \lg K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^\circ}{2{,}303\, RT^2}$$

Se presupune că în intervalul de temperatură considerat ΔH° este independentă de temperatură. Prin integrare se obţine:

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{4{,}576\, T} + I_K$$

Din reprezentarea grafică a funcţiei $\lg K = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$ se obţine o dreaptă a cărei pantă este $-\frac{\Delta H^\circ}{4{,}576}$ (fig. 4.1).

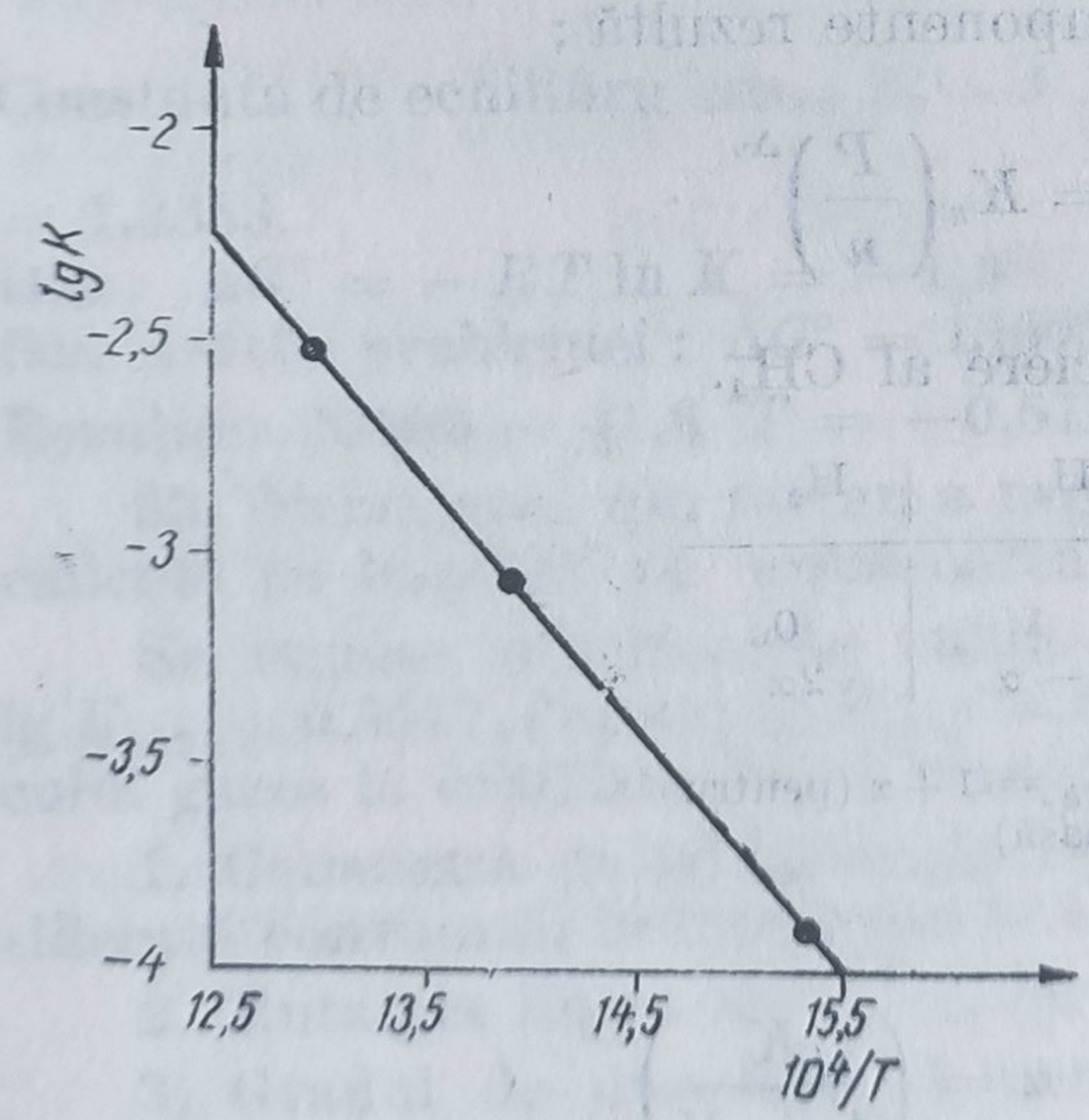


Fig. 4.1. Dependenţa $\lg K = f(1/T)$.

Din diagramă rezultă:

$$-\frac{\Delta H^\circ}{4{,}576} = -5980;\ \Delta H^\circ = 27364 \text{ cal.}$$

35. Utilizarea clorurii de amoniu la decaparea metalelor în scopul lipirii cu aliaj de sta-

niu și plumb se bazează pe reacţia de disociere termică : $NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$.

Acidul clorhidric format curăţă suprafaţa metalului de oxizi.

Se cunosc următoarele mărimi termodinamice :

	$NH_{3(g)}$	$HCl_{(g)}$	$NH_4Cl_{(s)}$
$(\Delta H_f^0)_{298}$, kcal · mol^{-1}	−11,04	−22,063	−75,38
$(\Delta G_f^\circ)_{298}$, kcal · mol^{-1}	−3,976	−22,769	−48,73

Să se calculeze presiunea de disociere a clorurii de amoniu la temperatura de 550 K.

Rezolvare. $K = a_{NH_3} \times a_{HCl}/a_{NH_4Cl}$

Alegînd ca stare standard pentru $NH_4Cl_{(s)}$, starea de substanţă pură la temperatura şi presiunea sistemului, $a_{NH_4Cl} = 1$. Considerînd comportarea ideală a gazelor din sistem rezultă :

$$K = K_p = p_{NH_3} \cdot p_{HCl}$$

Se notează cu α, gradul de disociere al clorurii de amoniu.

moli	$NH_4Cl_{(s)}$	$NH_{3(g)}$	$HCl_{(g)}$
n_0	1	0	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	α	α

În faza gazoasă : $n = \sum n_{ech} = 2\alpha$

$$K = \alpha^2 \left(\frac{P}{2\alpha}\right)^2 = \frac{P^2}{4} \quad \text{sau} \quad P = 2\,K^{0,5} \qquad (4.44)$$

Dependenţa constantei de echilibru de temperatură este descrisă de ecuaţia :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Prin integrare în intervalul (298,550 K) în care ΔH° este independentă de temperatură se obţine :

$$\ln \frac{K_{550}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{550}\right)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -11,04 - 22,063 + 75,38 = 42,277 \text{ kcal.}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -3,976 - 22,769 + 48,73 = 21,985 \text{ kcal.}$$

$$\ln K_{298} = -21985/(1,987 \times 298) = -37,1289.$$

Rezultă :

$$\ln K_{550} = -37{,}1289 + \frac{42277 \times 252}{1{,}987 \times 298 \times 550} = -4{,}4153\,;$$

$$K_{550} = 1{,}21 \cdot 10^{-2}\ \text{atm}^2.$$

Se aplică relaţia (4.44) şi se obţine : $P = 0{,}22$ atm.

36. Una din reacţiile care are loc la gazeificarea cărbunilor este : $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$ pentru care se cunosc următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H_c^0)_{298}$, kcal · mol^{-1}	$(\Delta G_f^0)_{298}$, kcal · mol^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—2300 K)
$C_{(grafit)}$	−94,052	0	$4{,}10 + 1{,}02 \cdot 10^{-3}T - 2{,}1 \cdot 10^5 T^{-2}$
$CO_{(g)}$	−67,636	−32,808	$6{,}79 + 0{,}98 \cdot 10^{-3}T - 0{,}11 \cdot 10^5 T^{-2}$
$CO_{2(g)}$	—	−94,260	$10{,}55 \times 2{,}16 \cdot 10^{-3}T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2}$

Se cere : 1. Expresia entalpiei standard de reacţie în funcţie de temperatură.

2. Expresia constantei de echilibru, în funcţie de temperatură.

Rezolvare. 1. Se aplică legea lui Hess :

$$\Delta H_{298}^0 = -2(-67636) + 94052 = -41220 \text{ cal.}$$

Entalpia de reacţie în funcţie de temperatură se exprimă prin relaţia lui Kirchhoff :

$$\Delta H_T^0 = I_H + \int \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p = 2(C_p)_{CO} - (C_p)_C - (C_p)_{CO_2} = -1{,}07 - 1{,}22 \cdot 10^{-3}T + 3{,}92 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Deci :

$$\Delta H_T^0 = I_H + \int (-1{,}07 - 1{,}22 \cdot 10^{-3}T + 3{,}92 \cdot 10^5 T^{-2})\, dT$$

Prin integrare rezultă :

$$\Delta H_T^0 = I_H - 1{,}07\ T - 0{,}61 \cdot 10^{-3}T^2 - 3{,}92 \cdot 10^5 T^{-1}$$

Se calculează constanta de integrare I_H :

$-41220 = I_H - 1{,}07 \times 298 - 0{,}61 \cdot 10^{-3} \times 298^2 - 3{,}92 \cdot 10^5 \times 298^{-1}$.

de unde : $I_H = -39532$ cal.

Rezultă : $\Delta H_T^0 = -39532 - 1{,}07\ T - 0{,}61 \cdot 10^{-3}T^2 - 3{,}92 \cdot 10^5 T^{-1}$ (cal).

2. Constanta de echilibru în funcţie de temperatură este descrisă de ecuaţia :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \text{ deci :}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{R}(-39532\ T^{-2} - 1{,}07\ T^{-1} - 0{,}61 \cdot 10^{-3} - 3{,}92 \cdot 10^5 T^{-3}).$$

Prin integrare nedefinită se obţine :

$$\ln K = I_K + 19895\ T^{-1} - 0{,}54\ \ln\ T - 3{,}07 \cdot 10^{-4} T + 9{,}86 \cdot 10^4 T^{-2}$$

Dar $\Delta G^0_{298} = -32808 \times 2 + 94260 = 28644$ cal.
Deci :

$$\ln K_{298} = -\frac{28644}{1{,}987 \times 298} = -48{,}37.$$

Se calculează constanta de integrare I_K :

$$-48{,}37 = I_K + 19895 \times 298^{-1} - 0{,}54 \ln 298 - 3{,}07 \cdot 10^{-4} \times 298 + + 9{,}86 \cdot 10^4 \times 298^{-2}$$

Rezultă : $I_K = -113{,}07$
Deci : $\ln K_T = -113{,}07 + 19895\ T^{-1} - 0{,}54 \ln T - 3{,}07 \cdot 10^{-4} T + + 9{,}86 \cdot 10^4 T^{-2}$.

37. Pentru reacţia $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)}$ se cunosc următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H^0_f)_{298}$, cal · mol^{-1}	S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—2500 K)
$N_{2(g)}$	0	45,767	$6{,}65 + 10^{-3}T$
$O_{2(g)}$	0	49,003	$8{,}27 + 0{,}258 \cdot 10^{-3}T - 1{,}877 \cdot 10^5 T^{-2}$
$NO_{(g)}$	21600	50,339	$7{,}03 + 0{,}92 \cdot 10^{-3}T - 0{,}14 \cdot 10^5 T^{-2}$

Se cere : 1. Să se stabilească funcţia $\Delta G^\circ = f(T)$.
2. Să se calculeze ΔG^0_{2000} şi K_{2000}.

Rezolvare. 1. Dependenţa de temperatură a entalpiei libere standard este descrisă de relaţia :

$$\mathrm{d}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}\mathrm{d}T$$

Pentru a integra această ecuaţie trebuie cunoscută entalpia standard de reacţie în funcţie de temperatură :

$$\Delta H^0_T = \int \Delta C_p\ \mathrm{d}T$$

Deoarece :

$$\Delta C_p = 2(C_p)_{NO} - (C_p)_{N_2} - (C_p)_{O_2} = -0{,}86 + 0{,}582 \cdot 10^{-3} T + 1{,}597 \cdot 10^5 T^{-2},$$

prin integrare se obţine :

$$\Delta H^0_T = -0{,}86\ T + 0{,}291 \cdot 10^{-3} T^2 - 1{,}597 \cdot 10^5 T^{-1} + I_H$$

Se calculează constanta de integrare I_H :

$$\Delta H^0_{298} = 2 \times 21600 = 43200 \text{ cal.}$$

$$43200 = -0{,}86 \times 298 + 0{,}291 \cdot 10^{-3} \times 298^2 - 1{,}597 \cdot 10^5 \times 298^{-1} + I_H;$$

$$I_H = 43966 \text{ cal.}$$

Se obţine : $\Delta H^\circ = -0{,}86\ T + 0{,}291 \cdot 10^{-3} T^2 - 1{,}597 \cdot 10^5 T^{-1} + 43966$ (cal).

$$\mathrm{d}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \int (0{,}86\ T^{-1} - 0{,}291 \cdot 10^{-3} + 1{,}597 \cdot 10^5\ T^{-3} - 43966\ T^{-2})\, \mathrm{d}T.$$

După integrare rezultă :

$$\Delta G^\circ = 0{,}86\ T \ln T - 0{,}291 \cdot 10^{-3}\ T^2 - 0{,}799 \cdot 10^5 T^{-1} + 43966 + I_G \cdot T.$$

Se calculează constanta de integrare I_G :

$$\Delta S^0_{298} = 2 \times 50{,}339 - 45{,}767 - 49{,}003 = 5{,}908 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = 43200 - 298 \times 5{,}908 = 41439 \text{ cal.}$$

$$41439 = 0{,}86 \times 298 \times \ln 298 - 0{,}291 \cdot 10^{-3} \times 298^2 - 0{,}799 \cdot 10^5 \times \times 298^{-1} + 43966 + I_G \times 298;\ I_G = -12{,}39 \text{ cal.}$$

Expresia entalpiei libere standard în funcţie de temperatură este :

$$\Delta G^\circ = -12{,}39\ T + 0{,}86\ T \ln T - 2{,}91 \cdot 10^{-4}\ T^2 - 7{,}99 \cdot 10^4 T^{-1} + 43966 \text{ (cal).}$$

2. $\Delta G^0_{2000} = 31055{,}6$ cal.

$$\ln K_{2000} = -\frac{31055{,}6}{1{,}987 \times 2000} = -7{,}8147;\quad K_{2000} = 4{,}03 \cdot 10^{-4}.$$

38. Pentru reacţia de hidrogenare a benzenului: $C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrows C_6H_{12(g)}$ se cunosc următoarele date termodinamice:

	$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	S_{298}^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—1500 K)
$C_6H_{6(g)}$	19430	64,34	$-5,04 + 95,63 \cdot 10^{-3}T - 40,6 \cdot 10^{-6}T^2$
$H_{2(g)}$	0	31,211	$6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3}T - 0,22 \cdot 10^{-6}T^2$
$C_6H_{12(g)}$	−29820	71,28	$-7,701 + 125,574 \cdot 10^{-3}T - 41,548 \cdot 10^{-6}T^2$

Să se calculeze $(\Delta G^\circ)_{500}$ şi K_{500}.

Rezolvare. Se aplică relaţia: $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$.

Rezultă:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT - T\left[\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT\right].$$

$\Delta H_{298}^0 = -29820 - 19430 = -49250$ cal.

$\Delta S_{298}^0 = 71,28 - 64,34 - 3 \times 31,211 = -86,693$ cal · K^{-1}.

$\Delta C_p = (C_p)_{C_6H_{12}} - (C_p)_{C_6H_6} - 3(C_p)_{H_2} = -23,21 + 2,91 \cdot 10^{-2}T - 0,288 \cdot 10^{-6}T^2$, cal · K^{-1}.

$$\Delta G_{500}^0 = -49250 + \int_{298}^{500} (-23,21 + 2,91 \cdot 10^{-2}T - 0,288 \cdot 10^{-6}T^2) \times$$

$$\times dT - 500\left[-86,693 + \int_{298}^{500} (-23,21 + 2,91 \cdot 10^{-2}T - 0,288 \times\right.$$

$$\left.\times 10^{-6}T^2)\frac{dT}{T}\right] = -49250 + 43346,5 + [-23,21 \times 202 + 1,455 \times$$

$$\times 10^{-2} \times (500^2 - 298^2) - 0,096 \cdot 10^{-6}(500^3 - 298^3)] - 500 \times$$

$$\times\left[\left(-23,21 \ln \frac{500}{298} + 2,91 \cdot 10^{-2} \times 202 - 0,144 \cdot 10^{-6}(500^2 - 298^2)\right)\right] =$$

$= -5179,5$ cal.

Se aplică ecuaţia izotermei de reacţie:

$$\ln K_{500} = -\frac{|\Delta G_{500}^0|}{|RT|} = \frac{5179,5}{1,987 \times 500} = 5,2133; \quad K_{500} = 183,7.$$

39. Pentru reacția: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ se cunosc următoarele valori ale constantelor de echilibru la diferite temperaturi și la presiunea de 1 atm:

T, K	1200	1400	1600	1800	2000
K_p	0,617	0,432	0,320	0,251	0,200

și următoarele date termodinamice:

	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298–2000 K)
$CO_{(g)}$	$6,79 + 0,98 \cdot 10^{-3}T + 0,11 \cdot 10^{5}T^{-2}$
$H_2O_{(g)}$	$7,2 + 2,7 \cdot 10^{-3}T$
$CO_{2(g)}$	$10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3}T - 2,04 \cdot 10^{5}T^{-2}$
$H_{2(g)}$	$6,85 + 0,28 \cdot 10^{-3}T - 2,70 \cdot 10^{-6}T^{2}$

Se cere să se stabilească:

1. Expresia entalpiei standard de reacție în funcție de temperatură.

2. Expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.

Rezolvare. 1) $\Delta C_p = (C_p)_{CO_2} + (C_p)_{H_2} - (C_p)_{CO} - (C_p)_{H_2O} = 3,41 - 1,24 \cdot 10^{-3}T - 2,15 \cdot 10^{5}T^{-2} - 2,7 \cdot 10^{-6}T^{2}$.

$$\Delta H^0_T = \int (3,41 - 1,24 \cdot 10^{-3}T - 2,15 \cdot 10^{5}T^{-2} - 2,7 \cdot 10^{-6}T^{2})\, dT.$$

Prin integrare se obține:

$$\Delta H^0_T = I_H + 3,41\ T - 0,62 \cdot 10^{-3}\ T^2 + 2,15 \cdot 10^{5}T^{-1} - 9 \cdot 10^{-7}\ T^3$$ (cal).

Dependența constantei de echilibru de temperatură este descrisă de ecuația lui van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Rezultă:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R}\left(\frac{I_H}{T^2} + \frac{3,41}{T} - 0,62 \cdot 10^{-3} + \frac{2,15}{T^3} \cdot 10^{5} - 9 \cdot 10^{-7}T\right).$$

Prin integrare se obține:

$$\ln K = \frac{1}{R}\left(I_K - \frac{I_H}{T} + 3,41 \ln T - 0,62 \cdot 10^{-3}T - \frac{1,075}{T^2} \times \right.$$

$$\left. \times 10^{5} - 4,5 \cdot 10^{-7}T^2\right).$$

Pentru calcularea constantelor de integrare I_K și I_H scriem ecuația de mai sus sub forma :

$$I_K - \frac{I_H}{T} = 1{,}987 \ln K - 3{,}41 \ln T + 0{,}62 \cdot 10^{-3} T + \\ + \frac{1{,}075}{T^2} \cdot 10^5 + 4{,}5 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Se evaluează membrul drept al ecuației, notat cu Σ, pentru diferite valori T :

T, K	$\frac{10^4}{T}$	Σ
1200	8,33	−23,670
1400	7,14	−24,570
1600	6,25	−25,240
1800	5,55	−25,730
2000	5,00	−26,100

Se reprezintă grafic funcția $\sum = f(10^4/T)$ în figura 4.2. Panta dreptei reprezintă valoarea I_H, iar ordonata la origine reprezintă valoarea I_K.

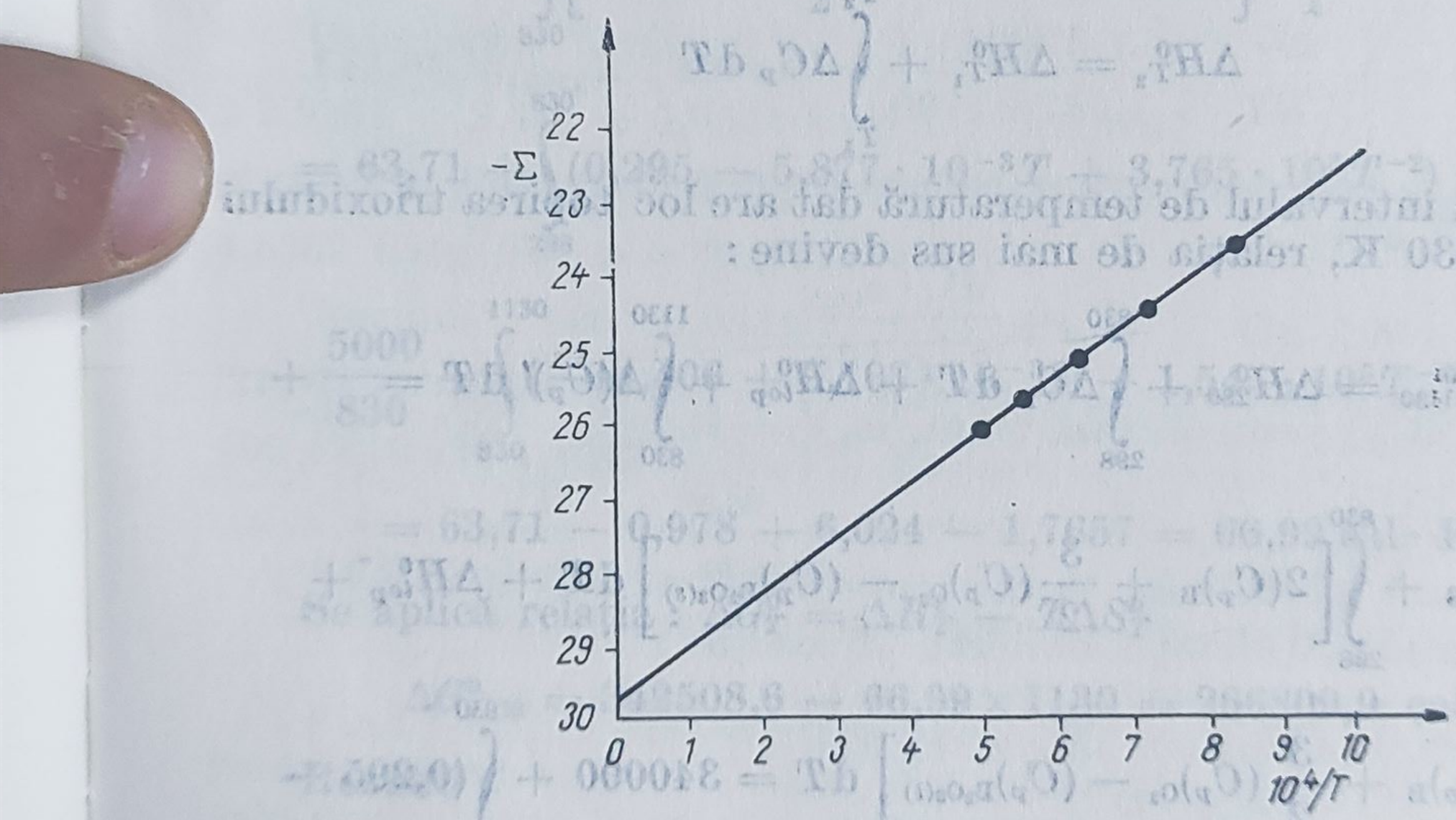


Fig. 4.2. Dependența $\Sigma = f(1/T)$.

Rezultă : $I_H = -7238{,}9$ cal ; $I_K = -29{,}7$ cal $\cdot$ K^{-1}.
Deci : $\ln K = 1{,}716 \ln T - 3{,}12 \cdot 10^{-4} T - 2{,}265 \cdot 10^{-7} T^2 +$
$+ [3643\ T^{-1} - 5{,}41 \cdot 10^4\ T^{-2} - 14{,}947.$

40. Trioxidul de bor, produs al combustiei propelanţilor pe bază de compuşi ai borului, se disociază la temperaturi înalte conform ecuaţiei chimice: $B_2O_{3(l)} \rightleftarrows 2B_{(s)} + 3/2O_{2(g)}$

Se cere să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei, la temperatura de 1130 K şi presiunea de 1 atm, cunoscînd următoarele date termodinamice:

	(ΔH^0_{f298}), cal · mol^{-1}	S^0_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}	Interval de temperatură, K
$B_2O_{3(s)}$	−340000	12,91	$15,75 + 14,98 \cdot 10^{-3}T - -5,31 \cdot 10^5 T^{-2}$	298—830
$B_2O_{3(l)}$	—	—	30,45	830—2500
$B_{(s)}$	0	1,56	$1,54 + 4,4 \cdot 10^{-3}T$	273—1173
$O_{2(g)}$	0	49,00	$8,643 + 0,202 \cdot 10^{-3}T - -1,03 \cdot 10^5 T^{-2}$	298—1500

$$B_2O_{3(s)} \rightleftarrows B_2O_{3(l)}\ ;\ \Delta H^0_{830} = 5000 \text{ cal.}$$

Rezolvare.

$$\Delta H^0_{298} = -(\Delta H^0_{298})_{B_2O_{3(s)}} = 340000 \text{ cal.}$$

Se calculează entalpia standard de reacţie la temperatura de 1130 K, aplicînd legea lui Kirchhoff:

$$\Delta H^0_{T_2} = \Delta H^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT$$

Deoarece în intervalul de temperatură dat are loc topirea trioxidului de bor la 830 K, relaţia de mai sus devine:

$$\Delta H^0_{1130} = \Delta H^0_{289} + \int_{298}^{830} \Delta C_p \, dT + \Delta H^0_{top} + \int_{830}^{1130} \Delta (C_p)' \, dT =$$

$$= \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{830} \left[2(C_p)_B + \frac{3}{2}(C_p)_{O_2} - (C_p)_{B_2O_{3(s)}} \right] dT + \Delta H^0_{top} +$$

$$+ \int_{830}^{1130} \left[2(C_p)_B + \frac{3}{2}(C_p)_{O_2} - (C_p)_{B_2O_{3(l)}} \right] dT = 340000 + \int_{298}^{830} (0{,}295 -$$

$$- 5{,}877 \cdot 10^{-3} T + 3{,}765 \cdot 10^5 T^{-2}) \, dT + 5000 + \int_{830}^{1130} -14{,}406 +$$

$$+ 9{,}103 \cdot 10^{-3}T - 1{,}545 \cdot 10^{5}T^{-2})\mathrm{d}T = 340000 - 796{,}5 +$$

$$+ 5000 - 1694{,}9 = 342508{,}6 \text{ cal.}$$

$$\Delta S^0_{298} = 2(S^0_{298})_{\mathrm{B}} + \frac{3}{2}(S^0_{298})_{\mathrm{O_2}} - (S^0_{298})_{\mathrm{B_2O_3}(s)} =$$

$$= 2 \times 1{,}56 + \frac{3}{2} \times 49 - 12{,}91 = 63{,}71 \text{ cal} \cdot \mathrm{K}^{-1}.$$

Se calculează variaţia de entropie la 1130 K :

$$\Delta S^0_{1130} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{830} \frac{\Delta C_p}{T}\mathrm{d}T + \frac{\Delta H^0_{top}}{T_{top}} + \int_{830}^{1130} \frac{\Delta (C_p)'}{T}\mathrm{d}T =$$

$$= \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{830} \left[2(C_p)_{\mathrm{B}} + \frac{3}{2}(C_p)_{\mathrm{O_2}} - (C_p)_{\mathrm{B_2O_3}(s)}\right]\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta H^0_{top}}{T_{top}} +$$

$$+ \int_{830}^{1130} \left[2(C_p)_{\mathrm{B}} + \frac{3}{2}(C_p)_{\mathrm{O_2}} - (C_p)_{\mathrm{B_2O_3}(l)}\right]\frac{\mathrm{d}T}{T} =$$

$$= 63{,}71 + \int_{298}^{830} (0{,}295 - 5{,}877 \cdot 10^{-3}T + 3{,}765 \cdot 10^{5}T^{-2})\frac{\mathrm{d}T}{T} +$$

$$+ \frac{5000}{830} + \int_{830}^{1130} (-14{,}406 + 9{,}103 \cdot 10^{-3}T - 1{,}545 \cdot 10^{5}T^{-2})\frac{\mathrm{d}T}{T} =$$

$$= 63{,}71 - 0{,}978 + 6{,}024 - 1{,}7657 = 66{,}99 \text{ cal} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$

Se aplică relaţia : $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$

$$\Delta G^0_{1130} = 342508{,}6 - 66{,}99 \times 1130 = 266809{,}9 \text{ cal.}$$

Rezultă :

$$\ln \mathrm{K}_{1130} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{266809{,}9}{1{,}987 \times 1130} = -118{,}83 ;$$

Deci : $K = 2{,}47 \cdot 10^{-52}$.

41. Utilizarea calciului pentru decarburarea ferocromului impurificat cu carbon, existent sub formă de carbură de crom Cr_3C_2 se bazează pe următoarea reacţie chimică :

$$Cr_3C_{2(l)} + Ca_{(l)} \rightleftarrows 3Cr_{(l)} + CaC_{2(s)}$$

Entalpia liberă standard pentru reacţia directă este descrisă de următoarea relaţie :

$$\Delta G^0_T = -10240 + 6{,}9\ T \lg T - 23{,}91\ T,\ \text{cal}\ (298-1700\ \text{K}).$$

Ferocromul conţine 67% Cr, 26% Fe şi 7% C. Decarburarea decurge la 1700 K, iar la atingerea echilibrului chimic conţinutul de carbon din aliaj scade la 4,36% molare. Se cere să se calculeze :

1. Cantitatea iniţială în kmoli şi kg de calciu necesară decarburării a 1000 kg ferocrom.

2. Compoziţia de echilibru a topiturii, exprimată în procente molare.

Rezolvare. 1. Folosind relaţia din enunţul problemei se calculează ΔG^0_{1700} :

$$\Delta G^0_{1700} = -10240 + 6{,}9 \times 1700 \lg 1700 - 23{,}91 \times 1700 =$$

$$= -10240 + 37893 - 40647 = -12994\ \text{cal}.$$

Se aplică ecuaţia izotermei de reacţie :

$$\ln K_{1700} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{12994}{1{,}987 \times 1700} = 3{,}8468\,;\ K_{1700} = 46{,}843.$$

Pentru reacţia de decarburare care decurge în topitură, constanta de echilibru este :

$$K = \frac{a^3_{Cr} \cdot a_{CaC_2}}{a_{Cr_3C_2} \cdot a_{Ca}}$$

Deoarece $CaC_{2(s)}$ este în fază pură, $a_{CaC_2} = 1$.

$$\text{Rezultă :}\ K = K_x = K_n \cdot n^{-\Delta\nu} = \frac{n^3_{Cr}}{n_{Ca} \cdot n_{Cr_3C_2}} \cdot \frac{1}{n}$$

Se efectuează bilanţul material al reacţiei :

1000 kg aliaj = 260 kg Fe + 70 kg C + 670 kg Cr

În Cr_3C_2 : 24 kg C ... 3×52 kg Cr

70 kg C ... ?

$$(3 \times 52 \times 70)/24 = 455\ \text{kg Cr}$$

$$455\ \text{kg Cr} + 70\ \text{kg C} = 525\ \text{kg}\ Cr_3C_2 = 525/180 =$$

$$= 2{,}9167\ \text{kmol}\ Cr_3C_2\,;$$

$$670 - 455 = 215 \text{ kg Cr} = 215/52 = 4{,}1346 \text{ kmol Cr};$$

$$\frac{260}{55{,}84} = 4{,}6562 \text{ kmol Fe}.$$

Se notează cu n_{Ca}, numărul inițial de kmoli de calciu și cu y numărul de kmoli Cr formați la echilibru.

kmoli	$Cr_3C_{2\,(l)}$	$Ca_{(l)}$	$Cr_{(l)}$	$CaC_{2\,(s)}$	$Fe_{(l)}$
n_0	2,9167	n_{Ca}	4,1346	0	4,6562
n_{ech}	2,9167 − y	$n_{Ca} - y$	4,1346 + 3y	y	4,6562

În *topitură*: $n = \sum n_{ech} = 2{,}9167 - y + n_{Ca} - y + 4{,}1346 + 3y + 4{,}6562 = (11{,}7075 + n_{Ca} + y)$kmol.

Rezultă:
$$\begin{cases} K = 46{,}843 = \dfrac{(4{,}1346 + 3y)^3}{(2{,}9167 - y)(n_{Ca} - y)(11{,}7076 + n_{Ca} + y)} \\ 0{,}0436 = \dfrac{2(2{,}9167 - y)}{23{,}3743 - 3y + n_{Ca}} \end{cases}$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații rezultă: $n_{Ca} = 5{,}82$; $y = 2{,}44$.

Compoziția topiturii la echilibru este:
$2(2{,}9167 - 2{,}44) = 0{,}9534$ katg C; $3(2{,}9167 - 2{,}44) + 4{,}1346 + 3 \times 2{,}44 = 12{,}8847$ katg Cr; $5{,}82 - 2{,}44 = 3{,}38$ katg Ca; $4{,}6562$ katg Fe; $n = 21{,}8743$ katg.

Rezultă: $100 \times 0{,}9534/21{,}8743 = 4{,}35\%$ C; $100 \times 12{,}8847/21{,}8743 = 58{,}90\%$ Cr; $100 \times 3{,}38/21{,}8743 = 15{,}45\%$ Ca; $100 \times 4{,}6562/21{,}8743 = 21{,}3\%$ Fe.

4.4.3. Calculul variației constantei de echilibru în funcție de temperatură pe baza valorilor ΔH_0° tabelate

Cînd funcțiile de entalpie liberă $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ și entalpiile de formare standard la 0 K, ΔH_0° sînt cunoscute pentru toate substanțele participante la reacție, constanta de echilibru se poate calcula cu relația:

$$\lg K_p = -\frac{1}{4{,}576}\left[\left(\frac{\Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}\right] \qquad (4.45)$$

Pentru reacţiile în sisteme omogene şi eterogene care conţin componente gazoase constanta de echilibru se poate calcula pe baza *ecuaţiei lui Nernst:*

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576\ T} + \frac{(\Delta C_p)_{ct}}{1{,}987} \lg T +$$

$$+ \frac{1}{4{,}576} \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_0^T (\Delta C_p)(T)\, \mathrm{d}T + \Delta j \qquad (4.46)$$

unde : j este o constantă chimică reală a substanţei (pentru substanţe cristaline $j = 0$) ; $(\Delta C_p)_{ct}$ se referă la mărimile C_p, independente de temperatură ; $(\Delta C_p)\,(T)$ este funcţia de temperatură a capacităţii calorice molare.

Introducînd aproximările : $\Delta H_0^\circ = \Delta H_{298}^\circ$ şi $(\Delta C_p)(T) = constant$ se obţine *ecuaţia aproximativă a lui Nernst* :

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4{,}576\ T} + 1{,}75\ \Delta\nu \lg T + \Delta(\nu \times i) \qquad (4.47)$$

unde ν reprezintă coeficientul stoechiometric al componentelor gazoase, iar i constanta chimică convenţională a fiecărei componente din sistem.

În tabelul 4.1 se prezintă valorile constantelor chimice convenţionale pentru cîteva substanţe chimice uzuale.

Tabelul 4.1

Constantele chimice convenţionale pentru calculul, cu ajutorul ecuaţiei lui Nernst, a constantei de echilibru a reacţiilor chimice

Substanţa	Constanta chimică convenţională, i	Substanţa	Constanta chimică convenţională, i	Substanţa	Constanta chimică convenţională, i
H_2	1,6	NO	3,5	CS_2	3,1
N_2	2,6	CO	3,5	H_2O	3,6
O_2	2,8	N_2O	3,3	CCl_4	3,1
Cl_2	3,1	H_2S	3,0	C_2H_2	3,2
Br_2	3,2	SO_2	3,2	C_2H_4	2,8
I_2	3,9	CO_2	3,3	C_6H_6	3,0
HCl	3,0	NO_2	3,5	CH_3Cl	3,2
HBr	3,2	NH_3	3,3	S_2	2,8
HI	3,4	CH_4	2,5	SO_3	3,0

Exemple de calcul

42. Să se calculeze constanta de echilibru la temperatura de 1000 K și presiunea de 1 atm pentru reacția:

$$NO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftarrows NO_{2(g)}$$ cunoscînd următoarele date:

	$\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{1000}$, cal · mol^{-1} · K^{-1}	ΔH_0°, kcal · mol^{-1}
$O_{2(g)}$	−50,697	0
$NO_{(g)}$	−51,864	21,48
$NO_{2(g)}$	−60,050	8,68

Rezolvare. Se aplică relația:

$$\Delta\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = \frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_0^\circ}{T} = \sum_P \nu'\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) - \sum_R \nu\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)$$

Se obține:

$$\frac{\Delta G_{1000}^\circ - \Delta H_0^\circ}{1000} = -60{,}05 + 51{,}864 + 0{,}5 \times 50{,}697 = 17{,}16 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

ΔH_0° se calculează din entalpiile absolute de formare:

$$\Delta H_0^\circ = 8{,}68 - 21{,}48 = -12{,}800 \text{ kcal}.$$

Rezultă:

$$\lg K_{1000} = -\frac{1}{4{,}576}\left(17{,}16 - \frac{12800}{1000}\right) = -0{,}9528;$$

$$K_{1000} = 0{,}1115 \text{ atm}.$$

43. Să se calculeze constanta de echilibru la temperatura de 1000 K și presiunea de 1 atm pentru reacția de obținere a negrului de fum din metan:

$$CH_{4(g)} \rightleftarrows C_{(grafit)} + 2H_{2(g)},$$

cunoscînd entalpia standard de reacție la 298 K, $\Delta H_{298}^\circ = 17{,}889$ kcal și constantele chimice convenționale: $i_{CH_4} = 2{,}8$; $i_{H_2} = 1{,}6$; $i_C = 0$.

Rezolvare. Se aplică relația (4.47) și se obține:

$$\lg K_{1000} = -\frac{17889}{4{,}576 \times 1000} + 1{,}75 \lg 1000 + (2 \times 1{,}6 - 2{,}8) = 1{,}741;$$

$$K_{1000} = 55{,}08 \text{ atm}.$$

4.4.4. Calculul temperaturii de disociere

Temperatura de disociere a unei substanțe solide este temperatura la care presiunea de disociere devine egală cu presiunea atmosferică ($P = 1$ atm). Temperatura de disociere se poate calcula dacă se cunoaște expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.

Presiunea de disociere este presiunea totală a fazei gazoase deasupra fazei solide din sistemul eterogen în procesul de descompunere termică.

Exemple de calcul

44. La descompunerea termică a peroxidului de bariu, BaO_2 care decurge conform reacției: $2BaO_{2(s)} \rightleftarrows 2BaO_{(s)} + O_{2(g)}$ s-au determinat următoarele valori ale presiunii de disociere la diferite temperaturi:

T, K	773	873	973	1073
P_{O_2}, mm Hg	15	45	130	808

Pe baza acestor date se cere să se stabilească:

1. Expresia analitică a presiunii de disociere, în funcție de temperatură.

2. Temperatura de disociere a peroxidului de bariu.

Rezolvare. Constanta de echilibru este dată de relația:

$$K = a^2_{BaO} \times a_{O_2} / a^2_{BaO_2}.$$

Alegînd ca stare standard pentru substanțele solide, starea de componentă pură la presiunea și temperatura sistemului, $a_{BaO_{2(s)}} = a_{BaO_{(s)}} = 1$.

Considerînd comportarea ideală a gazelor rezultă: $K = K_p = p_{O_2}$. Dar, p_{O_2}, presiunea parțială a oxigenului deasupra fazei solide reprezintă de asemenea presiunea de disociere a BaO_2.

Considerînd ΔH° independentă de temperatură, în intervalul 773—1073 K, prin integrarea ecuației lui van't Hoff se obține:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \text{ sau } \ln K = \frac{A}{T} + C.$$

Pentru temperaturile de 773 K și 1073 K rezultă:

$$\begin{cases} \ln 15 = (A/773) + C \\ \ln 808 = (A/1073) + C \end{cases}; \; A = -11014{,}4; \; C = 16{,}96$$

Deci: $\ln K = \ln p_{O_2} = -\dfrac{11014{,}4}{T} + 16{,}96$

2. Ținînd seama de definiția temperaturii de disociere rezultă:

$$\ln 760 = -\frac{11014,4}{T} + 16,96\,;\ T = 1066,6\ \text{K}.$$

45. Să se calculeze temperatura de disociere a carbonatului de calciu care se descompune conform ecuației $CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ cunoscînd constanta chimică convențională a CO_2: $i_{CO_2} = 3,4$ și următoarele valori ale entalpiilor libere de formare, măsurate la 298 K: $\Delta H^\circ_{CaCO_3,s} = -288,45$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, $\Delta H^\circ_{CaO,s} = -151,9$ kcal $\cdot$ mol^{-1} și $\Delta H^\circ_{CO_2,g} = -94,052$ kcal $\cdot$ mol^{-1}.

Rezolvare. Pentru substanțele solide care formează faze pure, activitatea este egală cu unitatea (componenta pură drept stare standard).

Considerînd comportarea ideală a CO_2 rezultă: $K = K_p = p_{CO_2}$.

Conform ecuației aproximative a lui Nernst:

$$\lg K = \lg p_{CO_2} = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4,576\ T} + 1,75 \lg T + 3,4.$$

$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{298})_{CO_2,\,g} + (\Delta H^\circ_{298})_{CaO,\,s} - (\Delta H^\circ_{298})_{CaCO_3,\,s} = 42,498\ \text{kcal}.$$

Din definiția temperaturii de disociere rezultă:

$$\lg 1 = -\frac{42498}{4,576\ T} + 1,75 \lg T + 3,4\,;\ T = 1067,5\ \text{K}.$$

4.5. Principiul deplasării echilibrului chimic

Conform principiului lui Le Châtelier, dacă se modifică unul din factorii care influențează echilibrul chimic (concentrație, presiune, temperatură), sistemul se va deplasa în sensul care se opune modificării produse.

Excesul dintr-un reactant deplasează echilibrul chimic în sensul reacției directe mărind randamentul reacției.

Presiunea deplasează echilibrul chimic în direcția reducerii volumului componentelor gazoase. Matematic influența presiunii asupra echilibrului chimic se exprimă prin ecuația

$$\frac{\mathrm{d} \ln K}{\mathrm{d}P} = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad (4.48)$$

Gazul inert are o influență opusă presiunii, adică deplasează echilibrul chimic în sensul creșterii volumului componentelor gazoase.

Temperatura deplasează echilibrul în sensul reacţiei endoterme. Matematic influenţa temperaturii asupra echilibrului chimic se exprimă prin ecuaţia izobarei de reacţie (4.36).

Exemple de calcul

46. Să se stabilească în ce sens se deplasează echilibrul chimic în următoarele reacţii de disociere care au loc în gazele de ardere:

$$CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} - 67{,}636 \text{ kcal} \quad (1)$$
$$NO_{(g)} \rightleftarrows 1/2N_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} + 21{,}600 \text{ kcal} \quad (2)$$

cînd creşte presiunea sau cînd creşte temperatura.

Rezolvare. 1. Creşterea presiunii deplasează echilibrul chimic în sensul formării componentelor care ocupă un volum mai mic, deci spre stînga. Creşterea temperaturii deplasează echilibrul în sensul reacţiei endoterme, deci spre dreapta.

2. $\Delta\nu = 0$, deci presiunea nu influenţează echilibrul chimic. Creşterea temperaturii deplasează echilibrul spre stînga.

47. Se cere să se calculeze gradul de disociere al hidrogenului, pentru reacţia (I) $H_{2(g)} \rightleftarrows 2H_{(g)} - 104178$ cal, pentru următoarele condiţii:

1. Presiunea de 1 atm şi temperatura de 2000 K şi respectiv 3000 K.

2. Presiunea de 1 atm şi temperatura de 3000 K pentru un amestec iniţial care conţine 50% H_2 şi 50% Ar (procente molare)

Pentru reacţia (II): $H_{(g)} \rightleftarrows 0{,}5H_{2(g)}$ se cunosc următoarele date termodinamice: $\Delta G^\circ_{2000} = -25590{,}2$ cal., $(\Delta G^\circ)_{3000} = -10971{,}2$ cal.

Rezolvare.

1) $\ln (K_{II})_{2000} = 25590{,}2/(2000 \times 1{,}987) = 6{,}4394$; $(K_{II})_{2000} = 626$;

$\ln (K_{II})_{3000} = 10971{,}2/(3000 \times 1{,}987) = 1{,}8405$; $(K_{II})_{3000} = 6{,}3$

Rezultă:

$(K_I)_{2000} = 1/626^2 = 2{,}55 \cdot 10^{-6}$; $(K_I)_{3000} = 1/6{,}3^2 = 2{,}52 \cdot 10^{-2}$.

Considerăm comportarea ideală a gazelor, deci:

$$K = K_p = K_n\left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta\nu} = \frac{n_H^2}{n_{H_2}} \cdot \frac{P}{n}$$

Se notează cu α gradul de disociere şi se întocmeşte schema:

moli	H_2	H
n_0	1	0
n_{ech}	$1 - \alpha$	2α

$$n = \sum n_{ech} = 1 + \alpha$$

$$K = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} \; ; \qquad \alpha = \left(\frac{K}{K + 4P} \right)^{0,5} ;$$

$$\alpha_{2000} = \left(\frac{2,55 \cdot 10^{-6}}{2,55 \cdot 10^{-6} + 4} \right)^{0,5} = 7,984 \cdot 10^{-4},$$

$$\alpha_{3000} = \left(\frac{2,52 \cdot 10^{-2}}{2,52 \cdot 10^{-2} + 4} \right)^{0,5} = 7,912 \cdot 10^{-2}.$$

2)

moli	H_2	Ar	H
n_0	0,5	0,5	0
n_{ech}	$0,5(1 - \alpha)$	0,5	2α

$$n = \sum n_{ech} = 1 + 1,5\alpha$$

$$K = 2,52 \cdot 10^{-2} = \frac{4\alpha^2}{0,5(1 - \alpha)(1 + 1,5\alpha)} \; ; \quad \alpha = 5,68 \cdot 10^{-2}$$

4.6. Calculul constantei de echilibru din date cinetice

Pentru reacția $\sum_i \nu_i A_i \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \sum_{i'} \nu'_i A'_i$

viteza de reacție este :

$$-\frac{\mathrm{d}\, c_{A_i}}{\mathrm{d}t} = k_1 \prod_i (c_{A_i})^{n_i} - k_{-1} \prod_{i'} (c_{A'_i})^{n'_i} \qquad (4.49)$$

unde : k_1 și k_{-1} sînt constantele de viteză ale reacției directe și inverse ; c_{A_i}, concentrația reactanților (i) și $c_{A'_i}$, concentrația produșilor de reacție (i') ; t, timpul ; n, ordinul parțial de reacție.

La echilibru :

$$-\left(\frac{\mathrm{d}c_{Ai}}{\mathrm{d}t} \right)_{ech} = k_1 \prod_i (c_{A_i})^{n_i}_{ech} - k_{-1} \prod_{i'} (c_{A'_i})^{n'_i}_{ech} = 0 \qquad (4.50)$$

sau :

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\prod_{i'} (c_{A'_i})^{n'_i}_{ech}}{\prod_i (c_{A_i})^{n_i}_{ech}}$$

Raportul constantelor de viteză ale reacției directe și inverse este egal cu constanta de echilibru K a reacției totale, exprimată în unități de concentrație.

Exemple de calcul

48. Esterificarea acidului acetic cu alcool etilic are loc conform ecuației chimice:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

La 25°C în soluție, în mediu de HCl, constantele de viteză ale reacțiilor opuse sînt: $k_1 = 0{,}000677\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, $k_{-1} = 0{,}0001482\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. Concentrația inițială a acidului acetic este $0{,}1\ mol \cdot l^{-1}$. Se cere să se calculeze:

1. Gradul de transformare al acidului la echilibru.
2. Timpul necesar ca esterificarea să se producă în proporție de 60%.

Rezolvare. 1) $K = k_1/k_{-1} = 0{,}000677/0{,}0001481 = 4{,}57$

Cele două reacții inverse pot fi considerate aparent de ordinul 1. În acest caz viteza de reacție este:

$$dx/dt = k_1(c_{A_0} - x) - k_{-1} \cdot x \qquad (4.51)$$

unde x reprezintă $mol \cdot l^{-1}$ de ester transformat, iar c_{A_0}, reprezintă concentrația inițială de CH_3COOH ($mol \cdot l^{-1}$).

La echilibru:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_{ech}}{c_{A_0} - x_{ech}} \text{ sau } 4{,}57 = \frac{x_{ech}}{0{,}1 - x_{ech}}\ ;\ x_{ech} = 0{,}082\ mol \cdot l^{-1}.$$

2. Se exprimă k_{-1} în funcție de k_1 și se introduce în ecuația (4.51). Se obține:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_{A_0} - x) - \frac{k_1(c_{A_0} - x_{ech})\,x}{x_{ech}} = \frac{k_1 \cdot c_{A_0}(x_{ech} - x)}{x_{ech}}$$

Prin integrare se obține:

$$t = \frac{2{,}303\ x_{ech}}{c_{A_0} \cdot k_1} \lg \frac{x_{ech}}{x_{ech} - x} \qquad (4.52)$$

Din condiția impusă la punctul 2 rezultă:

$$x = 0{,}6 \cdot x_{ech} = 0{,}6 \times 0{,}082 = 0{,}0492\ mol \cdot l^{-1}$$

Timpul necesar ca esterificarea să aibă loc 60% este:

$$t = \frac{2{,}303 \times 0{,}082}{0{,}1 \times 0{,}000677} \lg \frac{0{,}082}{0{,}082 - 0{,}0492} = 1110\ min = 18{,}5\ h.$$

49. Pentru reacţia : $2NO_{(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_{2(g)} + O_{2(g)}$ se cunosc valorile entalpiei şi entropiei de activare a reacţiei directe : $\Delta H^{\neq} = 31685$ cal $\cdot$ mol^{-1} şi $\Delta S^{\neq} = -10{,}085$ cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ K^{-1}, precum şi constanta de viteză a reacţiei inverse la temperatura de 1500 K : $k_{-1} = 6{,}378 \cdot 10^{-8}$ mol $\cdot$ l$^{-1} \cdot$ atm$^{-2} \cdot$ s^{-1}. Se cere să se calculeze :

1. Constanta de viteză a reacţiei directe la temperatura de 1500 K.

2. Constanta de echilibru pentru temperatura de 1500 K.

Rezolvare. 1. Conform teoriei complexului activat, procesul decurge conform schemei :

$$2NO \rightleftarrows (NO)^{\neq} \rightleftarrows N_2 + O_2$$

unde $(NO)^{\neq}$ reprezintă complexul activat.

Constanta de viteză a reacţiei directe se calculează cu relaţia :

$$\lg k_1 = \lg \frac{k}{hR} - \frac{\Delta H^{\neq}}{2{,}303\ RT} + \frac{\Delta S^{\neq}}{2{,}303\ R} \qquad (4.53)$$

unde : k este constanta lui Boltzman ; h, constanta lui Plank. Se calculează raportul :

$$\frac{k}{hR} = \frac{1{,}38044 \cdot 10^{-16}\ \text{erg. K.}^{-1}\ \text{molec}^{-1}}{6{,}62517 \cdot 10^{-27}\ \text{erg. s. molec.}^{-1} \times 0{,}08206\ \text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}.\ \text{K}^{-1}} =$$

$$= 2{,}5396 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

$$\lg \frac{k}{hR} = \lg 2{,}5396 \cdot 10^{11} = 11{,}405.$$

Rezultă :

$$\lg k_1 = 11{,}405 - \frac{63370}{4{,}576 \times 1500} - \frac{20{,}17}{4{,}576} = -2{,}2350\ ;$$

$$k_1 = 5{,}821 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2. $K = \dfrac{k_1}{k_{-1}} = \dfrac{5{,}821 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}\ \text{s}^{-1}}{6{,}378 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}\ \text{s}^{-1}} = 9{,}127 \cdot 10^4.$

4.7. Calculul echilibrelor chimice în procese complexe

Calculul echilibrelor chimice în sisteme multicomponente în care au loc reacţii simultane independente se efectuează prin diferite metode grupate în două mari categorii :

— metode bazate pe rezolvarea numerică a sistemului de ecuaţii neliniare, obţinute pe baza expresiilor constantelor de echilibru sau

a entalpiilor libere standard ale reacţiilor chimice independente care descriu sistemul respectiv ;

— metode bazate pe aflarea minimului funcţiei entalpiei libere totale a sistemului multicomponent ; în acest caz calculul se reduce la o problemă de optimizare sau de programare neliniară.

Aplicarea metodelor din prima grupă presupune următoarele etape de calcul :

1. Stabilirea numărului de variabile independente care determină sistemul multicomponent, de exemplu prin schema eliminării a lui Gauss.

2. Stabilirea ecuaţiilor de bilanţ parţial de masă pentru determinarea compoziţiei de echilibru a componentelor.

3. Cunoaşterea valorilor constantelor de echilibru sau entalpiile libere standard ale reacţiilor independente din sistem, pentru condiţiile date.

4. Rezolvarea sistemului de ecuaţii prin metode grafice sau numerice.

Pentru *aplicarea metodelor din grupa a doua* se consideră sistemul în care au loc reacţii chimice independente simultane la care participă I componente.

În condiţii de presiune şi de temperatură constantă, sistemul multicomponent poate fi caracterizat prin funcţia termodinamică entalpie liberă :

$$G = \sum_{i=1}^{I} n_i \mu_i \tag{4.54}$$

La echilibru este îndeplinită condiţia de minim, deci :

$$min\, G = min \left(\sum_{i=1}^{I} n_i \mu_i \right) \tag{4.55}$$

Determinarea compoziţiei de echilibru este echivalentă cu determinarea setului de valori $n_i \geqslant 0$ care minimalizează ecuaţia (4.55) şi care satisfac condiţiile de bilanţ material :

$$\sum_{i=1}^{n} a_{ji} \cdot n_i = b_j, \quad j \in (1, J) \tag{4.56}$$

unde : a_{ji} reprezintă numărul de atomi de element chimic j în substanţa componentă i din sistem ; b_j numărul de atomi de element chimic j introdus iniţial în sistem ; J, numărul de elemente chimice din sistem.

Expresia funcției entalpiei libere depinde de caracteristicile sistemului de reacție. Pentru un sistem omogen de gaze ideale expresia entalpiei libere este:

$$G = \sum_{i=1}^{I} n_i(\mu_i^\circ(T)) + RT \ln P + RT \ln \left(n_i / \sum_{i=1}^{I} n_i \right) \qquad (4.57)$$

$\mu_i^\circ(T)$ reprezintă potențialul chimic standard al componentei i, dependent de temperatură.

Exemple de calcul

50. Într-un amestec de gaze de ardere, format din 0,5 kmoli CO_2 0,5 kmoli H_2O și 4 kmoli N_2 aflat la temperatura de 2450 K și presiunea de 1 atm au loc următoarele reacții de disociere:

$$CO_{2(g)} \rightleftarrows 1/2O_{2(g)} + CO_{(g)} \qquad (1)$$

$$H_2O_{(g)} \rightleftarrows 1/2O_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad (2)$$

Pentru condițiile date constantele de echilibru pentru cele două reacții sînt: $K_1 = 2{,}87 \cdot 10^{-2}$ atm^{0,5} și $K_2 = 4{,}55 \cdot 10^{-3}$ atm^{0,5}. Să se calculeze compoziția de echilibru a amestecului gazos, considerînd comportarea ideală a gazelor.

Rezolvare. Pe baza ecuațiilor de bilanț parțial de masă se întocmește schema următoare, în care s-au notat cu α_1 și α_2 gradele de disociere pentru CO_2 și H_2O:

kmoli	CO_2	H_2O	O_2	CO	H_2	N_2
n_0	0,5	0,5	0	0	0	4
n_{ech}	$0{,}5 - \alpha_1$	$0{,}5 - \alpha_2$	$0{,}5\alpha_1 + 0{,}5\alpha_2$	α_1	α_2	4

$n = \sum n_{ech} = (5 + 0{,}5\alpha_1 + 0{,}5\alpha_2)$ kmoli.

Se scriu expresiile constantelor de echilibru:

$$\begin{cases} K_1 = 0{,}0287 = \dfrac{\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2)^{0,5}}{(0{,}5 - \alpha_1)(10 + \alpha_1 + \alpha_2)^{0,5}} \\ K_2 = 0{,}00455 = \dfrac{\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)^{0,5}}{(0{,}5 - \alpha_2)(10 + \alpha_1 + \alpha_2)^{0,5}} \end{cases}$$

Rezultă: $\alpha_1 = 0{,}1025$; $\alpha_2 = 0{,}0200$.

Compoziția amestecului gazos la echilibru în procente molare este :

$n_{CO_2} = 0{,}5 - 0{,}1025 = 0{,}3975$ kmol ; $(0{,}3975/5{,}0613)100 = 7{,}85\%\ CO_2$

$n_{H_2O} = 0{,}5 - 0{,}0200 = 0{,}4800$ kmol ; $(0{,}48/5{,}0613)100 = 9{,}48\%\ H_2O$.

$n_{O_2} = 0{,}5(0{,}1025 + 0{,}02) = 0{,}0613$ kmoli ; $(0{,}0613/5{,}0613)100 = 1{,}21\%\ O_2$

$n_{CO} = 0{,}1025$ kmol ; $(0{,}1025/5{,}0613)100 = 2{,}03\%\ CO$

$n_{H_2} = 0{,}0200$ kmol ; $(0{,}0200/5{,}0613)100 = 0{,}40\%\ H_2$

$n_{N_2} = 4$ kmol ; $(4/5{,}0613)100 = 79{,}03\%\ N_2$

$n = \sum n_{ech} = 5{,}0613$ kmol

51. La arderea metanului în cantitate insuficientă de aer, produsele de ardere rezultate reacționează în continuare cu metanul și între ele conform următoarelor ecuații chimice :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \quad (1);$$

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \quad (2);$$

$$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \quad (3);$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (4)$$

Se cunosc următoarele date termodinamice :

	$-\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{1000}$, cal · mol^{-1} · K^{-1}	$-H_0^\circ$, kcal · mol^{-1}
$CO_{2(g)}$	54,109	93,969
$CH_{4(g)}$	47,650	19,227
$CO_{(g)}$	48,860	27,202
$H_{2(g)}$	32,738	0
$H_2O_{(g)}$	47,010	57,107

Se cere să se calculeze compoziția amestecului gazos la echilibru la temperatura de 1000 K și presiunea de 5,71 atm, considerînd comportarea ideală a gazelor și cunoscînd raportul inițial molar al reactanților : $(n_0)_{H_2O}/(n_0)_{CH_4} = 3/1$.

Rezolvare. Se verifică dacă ecuațiile (1)—(4) sînt independente. Se observă că : $ec(2) = ec(1) + ec(4)$; $ec(3) = ec(1) - ec(4)$.

Se calculează entalpiile standard la 1000 K ale reacțiilor chimice independente (1) și (4).

Pentru ecuația (1) :

$$\left(\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_0^\circ}{T}\right)_{1000} = \sum_P \nu_i' \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) - \sum_R \nu_i \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) =$$

$$= -48{,}86 - 3 \times 32{,}738 + 47{,}65 + 47{,}01 = +52{,}414 \text{ cal. K}^{-1}.$$

$$\Delta H_0^\circ = -27202 + 19227 + 57107 = 49132 \text{ cal.}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \left(\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_0^\circ}{T}\right)_T + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}; \quad \frac{\Delta G_{1000}^\circ}{1000} = -52{,}414 + \frac{49132}{1000} =$$

$$= -3{,}282 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}; \quad \Delta G_{1000}^\circ = -3282 \text{ cal.}$$

$$\ln (K_1)_{1000} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{3282}{1{,}987 \times 1000} = 1{,}6517; \quad (K_1)_{1000} = 5{,}2158$$

Pentru ecuația (4):

$$\frac{\Delta G_{1000}^\circ - \Delta H_0^\circ}{1000} = -54{,}109 - 32{,}738 + 48{,}860 + 47{,}010 =$$

$$= 9{,}023 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$(\Delta H_0^\circ) = -93969 + 27202 + 57107 = -9660 \text{ cal.}$$

$$\frac{\Delta G_{1000}^\circ}{1000} = 9{,}023 - \frac{9660}{1000} = -0{,}637 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}; \quad \Delta G_{1000}^\circ = -637 \text{ cal.}$$

$$\ln (K_4)_{1000} = \frac{637}{1{,}987 \times 1000} = 0{,}3206; \quad (K_4)_{1000} = 1{,}3779.$$

Se notează cu y_1 numărul de moli CH_4 transformați la echilibru conform ecuației (1) și cu y_2, numărul de moli CH_4 transformați la echilibru conform ecuației (4).

Se întocmește schema:

kmoli	CH_4	H_2O	CO	H_2	CO_2
n_0	1	3	0	0	0
n_{ech}	$1 - y_1$	$3 - y_1 - y_2$	$y_1 - y_2$	$3y_1 + y_2$	y_2

$$n = \sum n_{ech} = 4 + 2y_1$$

Se scriu ecuațiile constantelor de echilibru:

$$\begin{cases} K_1 = 5{,}2158 = \dfrac{5{,}71^2 (y_1 - y_2)(3y_1 + y_2)^3}{(1 - y_1)(3 - y_1 + y_2)(4 + 2y_1)^2} \\ K_4 = 1{,}3779 = \dfrac{y_2(3y_1 + y_2)}{(y_1 - y_2)(3 - y_1 - y_2)} \end{cases}$$

Rezultă: $y_1 = 0{,}635$; $y_2 = 0{,}35$.

Compoziţia la echilibru exprimată în procente molare este:

$1 - 0{,}635 = 0{,}365$ kmol CH_4; $(0{,}365/5{,}27) \cdot 100 = 6{,}92\%$ CH_4
$3 - 0{,}635 - 0{,}35 = 2{,}015$ kmol H_2O; $(2{,}015/5{,}27)100 = 38{,}24\%$ H_2O
$0{,}635 - 0{,}35 = 0{,}285$ kmol CO; $(0{,}285/5{,}27)100 = 5{,}41\%$ CO
$3 \times 0{,}635 + 0{,}35 = 2{,}255$ kmol H_2; $(2{,}255/5{,}27)100 = 42{,}79\%$ H_2
$0{,}35$ kmol CO_2; $(0{,}35/5{,}27)100 = 6{,}64\%$ CO_2

$$n = \sum n_{ech} = 5{,}27 \text{ kmol}$$

4.8. Probleme

1. Pentru reacţia de sinteză a amoniacului: $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \rightleftarrows NH_{3(g)}$, constanta de echilibru este $K_p = 5{,}92 \cdot 10^{-3}$ atm^{-1} la temperatura de 450°C şi presiunea de 1 atm.

Să se calculeze K_f şi K_c, pentru aceleaşi condiţii de temperatură, dar la 300 atm pentru reacţia $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$ cunoscînd că substanţele se comportă ca un amestec perfect de gaze reale. Mărimile critice ale gazelor sînt următoarele:

	H_2	N_2	NH_3
T_c, °C	−239,9	−147,1	132,4
P_c, atm	12,8	33,5	111,5

R. 2,02 · 10^{-5} atm^{-2}; 0,071 mol^{-2} · l^2

2. La presiunea de 5 atm şi temperatura de 340 K gradul de disociere pentru N_2O_4 este 21%. Se cere să se calculeze:

1. Constanta de echilibru exprimată în atm şi în kN · m^{-2} pentru reacţia: $N_2O_{4(g)} \rightleftarrows 2NO_{2(g)}$.
2. Volumul ocupat de 1 kmol amestec gazos la echilibru.
3. Constanta de echilibru exprimată în kmol · m^{-3} pentru reacţia $NO_{2(g)} \rightleftarrows 1/2\ N_2O_{4(g)}$.

R. 1) 0,923 atm, 93,523 kN · m^{-2}; 2) 6,746 m^3; 3) 5,501 (kmol · m^{-3})$^{-0,5}$.

3. Fie reacţia de disociere a apei: $H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$.

Să se calculeze gradul de disociere al apei la temperatura de 1800 K şi presiunea de 1 atm, ştiind că pentru reacţia inversă constanta de echilibru, pentru aceleaşi condiţii este $1{,}92 \cdot 10^4$ atm$^{-0,5}$.

R. 0,00175.

4. Pentru reacţia de hidrogenare a etenei:

$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows C_2H_{6(g)}$ constanta de echilibru este $K = 3{,}2573$ atm^{-1} la temperatura de 1000 K şi presiunea de 10 atm.

Considerînd ipoteza comportării ideale a gazelor, se cere să se calculeze :

1. Compoziţia de echilibru exprimată în procente molare.
2. Presiunile parţiale ale componentelor gazoase la echilibru.
3. Gradul maxim de transformare al etenei în etan exprimat în procente molare.

Calculele se vor efectua pentru următoarea compoziţie iniţială molară : 40% C_2H_4, 40% H_2, 20% Ar.

R. 1) 11,98% C_2H_4, 11,98% H_2, 46,70% C_2H_6, 29,34% Ar; 2) $p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 1{,}198$ atm; $p_{C_2H_6} = 4{,}670$ atm; $p_{Ar} = 2{,}934$ atm; 3) 79,60%.

5. Un recipient cu volumul de 0,25 l conţine $5{,}965 \cdot 10^{-4}$ atg H rezultaţi prin disocierea hidrogenului molecular la 5000 K şi la presiunea atmosferică.

Pentru condiţiile date să se calculeze constanta de echilibru exprimată în termeni de presiuni parţiale (atm, mm Hg) şi de concentraţii molare, pentru reacţia $H_{2(g)} \rightleftarrows 2H_{(g)}$.

R. 45,64 atm, 34686 mm Hg; 0,111 mol $\cdot$ l^{-1}.

6. Pentru reacţia de disociere a oxigenului : $O_{2(g)} \rightleftarrows 2O_{(g)}$, să se calculeze constanta de echilibru exprimată în atm şi în kN $\cdot$ m^{-2} la temperatura de 4000 K şi presiunea de 1 atm, cunoscînd că în aceste condiţii gradul de disociere al oxigenului este 60,9%.

R. 2,36 atm; 239,13 kN $\cdot$ m^{-2}

7. La temperatura de 1800 K şi presiunea de 1 atm, constanta de echilibru pentru reacţia de disociere $I_{2(g)} \rightleftarrows 2I_{(g)}$ este $K = 12{,}87$ atm.

Se cere : 1. Constanta de echilibru exprimată în torr şi barye.
2. Gradul de disociere al I_2 pentru condiţiile date.
3. Compoziţia de echilibru exprimată în procente volumetrice.

R. 1) 9781,2 torr; $1{,}304 \cdot 10^7$ barye; 2) 0,8734; 3) 93,24% I, 6,76% I_2.

8. Pentru reacţia de disociere a pentaclorurii de fosfor : $PCl_{5(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ se cunoaşte constanta de echilibru $K = 32{,}0187$ kN $\cdot$ m^{-2} la temperatura de 200°C şi presiunea atmosferică. Se cere să se calculeze gradul de disociere pentru condiţiile date, exprimat în procente molare.

R. 49%.

9. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţia de disociere a dioxidului de carbon : $CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ care decurge la 1500 K şi presiunea de 100 atm, cunoscînd gradul de disociere al dioxidului de carbon $\alpha = 1{,}74 \cdot 10^{-4}$ şi mărimile critice ale gazelor :

	CO_2	CO	O_2
T_c, K	304,6	134,1	154,3
P_c, atm	73	35	49,7

R. $1{,}65 \cdot 10^{-5}$ $atm^{0,5}$.

10. La temperaturi înalte vaporii de apă se disociază conform ecuației: $H_2O_{(g)} \rightleftarrows \frac{1}{2} H_{2(g)} + OH_{(g)}$.

Se cunosc următoarele valori ale constantei de echilibru măsurate la presiunea de 1 atm: $K_{2800} = 2{,}31 \cdot 10^{-2}$ atm^{0,5} și $K_{2950} = 3{,}89 \cdot 10^{-2}$ atm^{0,5}. Se cere:

1. Gradul de disociere la temperatura de 2800 K și respectiv 2950 K, pentru aceeași presiune totală în sistem.
2. Entalpia standard de reacție, la temperatura de 2950 K.

R. 1) $\alpha_{2800} = 0{,}097$; $\alpha_{2950} = 0{,}134$; 2) 57024 cal.

11. Pentru reacția de disociere al dioxidului de carbon: $CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ s-au obținut următoarele valori experimentale ale constantelor de echilibru: $K_{1300} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ atm^{0,5} și $K_{1700} = 7{,}1 \cdot 10^{-5}$ atm^{0,5}.

Se cere să se calculeze gradul de disociere la temperatura de 1500 K și presiunea de 100 atm cunoscînd parametrii critici ai gazelor componente:

	CO_2	CO	O_2
T_c, K	304,6	134,1	154,3
P_c, atm	73	35	49,7

R. $7{,}75 \cdot 10^{-5}$.

12. Pentru reacția $O_{2(g)} \rightleftarrows 2O_{(g)}$ se cunosc următoarele valori ale gradului de disociere α, la diferite temperaturi, la presiunea totală de 1 atm:

T, K	2600	2700	2800
α	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}94 \cdot 10^{-2}$	$2{,}89 \cdot 10^{-2}$

Se cere să se calculeze: 1. Constanta de echilibru pentru condițiile specificate.

2. Entalpia standard de reacție, considerată constantă în intervalul 2600—2800 K.

R. 1) $K_{2600} = 6{,}15 \cdot 10^{-4}$ atm, $K_{2700} = 1{,}51 \cdot 10^{-3}$ atm, $K_{2800} = 3{,}343 \cdot 10^{-3}$ atm; 2) 122449 cal.

13. Pentru reacția: $N_2O_{(g)} + 4H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)} + H_2O_{(g)}$ se cunosc următoarele mărimi termodinamice:

	$N_2O_{(g)}$	$H_{2(g)}$	$NH_{3(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	19490	0	−11040	−57798
S_{298}^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	52,58	31,211	46,01	45,106

Se cere să se calculeze: 1) ΔG_{298}^0; 2) K_{298}; 3) K_{400}, considerînd că în intervalul 298—400 K, entalpia standard de reacție este independentă de temperatură.

R. 1) $-87{,}36$ kcal; 2) $1{,}18 \cdot 10^{64}$; 3) $3{,}06 \cdot 10^{45}$

14. Argintul este corodat de hidrogenul sulfurat conform reacției: $2Ag_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightleftarrows Ag_2S_{(s)} + H_{2(g)}$.

Cunoscînd următoarele date termodinamice:

	$H_2S_{(g)}$	$Ag_2S_{(g)}$
$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	-4815	-7605
$(\Delta G_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	-7892	-9620

se cere să se calculeze: 1) K_{298}, cunoscînd că în intervalul 298—500 K entalpia standard de reacție este independentă de temperatură.

2) presiunile parțiale ale componentelor gazoase la echilibru la 298 K și respectiv la 500 K, cunoscînd că presiunea totală a amestecului gazos este egală cu 1 atm.

R. 1) $K_{298} = 18{,}51$; 2) $(p_{H_2})_{298} = 0{,}9487$ atm; $(p_{H_2S})_{298} = 0{,}0513$ atm; $(p_{H_2})_{500} = 0{,}734$ atm; $(p_{H_2S})_{500} = 0{,}266$ atm.

15. Pentru reacția: $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{2(g)}$ se cunoaște expresia entalpiei standard de reacție în funcție de temperatură: $\Delta H_T^0 = -135386 + 3{,}36\ T - 0{,}001836\ T^2 - 1 \cdot 10^{-8}\ T^3$ (cal) și entalpia liberă standard de reacție la temperatura de 298 K: $\Delta G_{298}^0 = -122{,}9$ kcal.

Se cere: 1) expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură pentru $P = 1$ atm;

2) valoarea K_{1000}.

R. 1) $\ln K = 68135{,}9\ T^{-1} + 1{,}69 \ln T - 9{,}24 \cdot 10^{-4}\ T - 2{,}52 \cdot 10^{-9}\ T^2 - 30{,}439$; 2) $1{,}094 \cdot 10^{21}$.

16. Pentru reacția: $SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftarrows SO_{3(g)}$ se cunosc următoarele date termodinamice:

	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}	$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	$(\Delta G_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}
$O_{2(g)}$	$8{,}643 + 0{,}202 \cdot 10^{-3} T - 1{,}03 \cdot 10^5 T^{-2}$ (298—1500 K)	0	0
$SO_{2(g)}$	$11{,}4 + 1{,}714 \cdot 10^{-3} T - 2{,}045 \cdot 10^5 T^{-2}$ (298—2500 K)	-70960	-71790
$SO_{3(g)}$	$13{,}7 + 6{,}42 \cdot 10^{-3} T - 3{,}12 \cdot 10^5 T^{-2}$ (298—1200 K)	-94450	-88520

Se cere: 1. Expresia entalpiei standard de reacție în funcție de temperatură.

2. Expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.

R. 1) $\Delta H_T^0 = -23280 - 2{,}0215\ T + 2{,}3025 \cdot 10^{-3}\ T^2 + 5{,}6 \cdot 10^4\ T^{-1}$ (cal);

2) $\ln K = -5{,}455 + 1{,}159 \cdot 10^{-3}\, T - 1{,}017 \ln T + 1{,}172 \cdot 10^{4}\, T^{-1} - 1{,}409 \cdot 10^{4} T^{-2}$.

17. Fie reacția $CO_{2(g)} + CH_{4(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$ care poate avea loc în zona de ardere a metanului cu deficit de aer. Se cunosc următoarele date termodinamice :

	$CH_{4(g)}$	$CO_{2(g)}$	$CO_{(g)}$	$H_{2(g)}$
$-\Delta H_0^0$, kcal · mol^{-1}	15,987	93,969	27,202	0
$-(G^\circ - H_0^0)/T)_{1000}$, cal · mol^{-1} · K^{-1}	47,65	54,109	48,860	32,735

Se cere să se calculeze : 1. Constanta de echilibru pentru temperatura de 1000 K.

2. Compoziția la echilibru exprimată în procente volumetrice a amestecului de gaze la temperatura de 1000 K și presiunea de 1 atm, considerînd concentrații echimoleculare ale reactanților în amestecul inițial și comportarea de gaz ideal.

R. 1) 19,26 ; 2) 45,32% CO, 45,32% H_2, 4,68% CO_2, 4,68% CH_4.

18. Pentru reacția de reducere a oxidului cupric :

$$CuO_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftarrows Cu_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

se cunosc următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	S_{298}^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}	C_p, (298—1250 K), cal · mol^{-1} · K^{-1}
$CuO_{(s)}$	−37100	10,2	$9{,}27 + 4{,}8 \cdot 10^{-3} T$
$H_{2(g)}$	0	31,211	$6{,}85 + 0{,}28 \cdot 10^{-3} T - 0{,}22 \cdot 10^{-6} T^2$
$Cu_{(s)}$	0	7,96	$5{,}41 + 1{,}5 \cdot 10^{-3} T$
$H_2O_{(g)}$	−57798	45,106	$7{,}2 + 2{,}7 \cdot 10^{-3} T$

Se cere : 1) variația entalpiei standard de reacție în funcție de temperatură. 2) variația constantei de echilibru în funcție de temperatură.

R. 1) $\Delta H_T^0 = -19615 - 3{,}51\ T - 0{,}44 \cdot 10^{-3}\, T^2 + 7{,}33 \cdot 10^{-8}\, T^3$ (cal)

2) $\ln K = 17{,}83 - 2{,}21 \cdot 10^{-4}\, T - 1{,}77 \ln T + 1{,}85 \cdot 10^{-8}\, T^2 + 9871{,}7\ T^{-1}$.

19. Reacția de oxidare a hidrogenului cu fluor : $H_{2(g)} + F_{2(g)} \rightleftarrows 2HF_{(g)}$ constituie o sursă de energie utilizată pentru propulsarea navelor spațiale. Cunoscînd următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	$(\Delta G_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—2000 K)
$H_{2(g)}$	0	0	$6{,}85 + 0{,}28 \cdot 10^{-3} T - 0{,}22 \cdot 10^{-6} T^2$
$F_{2(g)}$	0	0	$6{,}5 + 10^{-3} T$
$HF_{(g)}$	−64200	−64700	$6{,}43 + 0{,}82 \cdot 10^{3} T$

se cere să se stabilească dependenţa constantei de echilibru de temperatură şi valoarea K_{2000}.

R. $\ln K = 3{,}28 + 9{,}06 \cdot 10^{-5}\, T - 0{,}25 \ln T + 1{,}84 \cdot 10^{-8}\, T^2 + 64556\, T^{-1}$; $5{,}35 \cdot 10^{14}$.

20. Pentru reacţia : $C_{(s,\,grafit)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$ se cunosc următoarele mărimi termodinamice : $\Delta H^0_{1000} = 40790$ cal ; $\Delta S^0_{1000} = 42{,}07$ cal $\cdot$ K^{-1}.

Se cere să se calculeze presiunile parţiale ale componentelor gazoase la echilibru, presiunea totală din sistem la echilibru fiind 1 atm.

R. $p_{CO} = 0{,}7244$ atm ; $p_{CO_2} = 0{,}2756$ atm.

21. Pentru reacţia de disociere a carbonatului de calciu : $CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ se cunosc următoarele date termodinamice

	$CaCO_{3(s)}$	$CaO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$
$(\Delta H^0_f)_{298}$, cal $\cdot$ mol^{-1}	−288450	−151900	−94052

precum şi constanta chimică convenţională $i_{CO_2} = 3{,}4$.

Se cere : 1. Presiunea de disociere a $CaCO_3$ la 1000 K.

2. ΔG pentru reacţia de descompunere a $CaCO_3$, care are loc la 1000 K în aer uscat care conţine 0,03% volumetrice CO_2.

R. 1) 0,23 atm ; 2) −4047 cal.

22. Să se calculeze presiunea de descompunere termică a oxidului cupric care are loc conform reacţiei chimice : $4\,CuO_{(s)} \rightleftarrows 2Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)}$ la temperatura de 500 K. Se cunosc entalpiile standard de formare, măsurate la 298 K : $(\Delta H^0_f)_{CuO,s} = -37100$ cal $\cdot$ mol^{-1}, $(\Delta H^0_f)_{Cu_2O,s} = -39840$ cal $\cdot$ mol^{-1} şi constanta chimică convenţională $i_{O_2} = 3{,}1$.

R. $6{,}14 \cdot 10^{-23}$ atm.

24. Pentru reacţia de descompunere a bicarbonatului de potasiu : $2KHCO_{3(s)} \rightleftarrows K_2CO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$ presiunea de echilibru este exprimată de relaţia : $\lg P = 7{,}951 - (3420/T)$ (atm).

Se cere să se calculeze : 1) ΔG^0_{350} ; 2) temperatura de disociere a bicarbonatului de potasiu, în °C.

R. 1) 6794,4 cal ; 2) 156,97°C.

24. Pentru reacţia : $CH_{4(g)} \rightleftarrows \frac{1}{6} C_6H_{6(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)}$ care are loc în procesul de obţinere a negrului de fum din metan, prin intermediul reacţiilor de aromatizare se cunosc următoarele date :

	$CH_{4(g)}$	$C_6H_{6(g)}$	$H_{2(g)}$
$(\Delta H^0_f)_{298}$, cal $\cdot$ mol^{-1}	−17889	19820	0
Constanta chimică convenţională i	2,5	3,0	1,6

Să se calculeze constanta de echilibru exprimată în termeni de presiuni parțiale ($kN \cdot m^{-2}$) și de concentrații molare, la temperatura de 1200 K și presiunea de 1 atm.

R. 29,490 $(kN \cdot m^{-2})^{0,666}$; 0,063 $(kmol \cdot m^{-3})^{0,666}$.

25. Să se calculeze constanta de echilibru exprimată în presiuni parțiale ($kN \cdot m^{-2}$) și concentrații molare, la temperatura de 2000 K și presiunea de 1 atm, pentru reacția : $2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2H_2O_{(g)}$

Pentru reacțiile directe din următoarele sisteme se cunosc :

$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftarrows 2H_2O_{(l)}$, $\Delta H^0_{298} = -136634$ cal, $\Delta G^0_{298} = -109272$cal.

$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_2O_{(g)}$, $\Delta H^0_{373} = 9725$ cal.

	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}	Interval de temperatură, K
$O_{2(g)}$	$6,0954 + 3,2533 \cdot 10^{-3} T - 10,171 \cdot 10^{-7} T^2$	273—2000
$H_{2(g)}$	$6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3} T + 4,808 \cdot 10^{-7} T^2$	273—2000
$H_2O_{(g)}$	$7,1873 + 2,3733 \cdot 10^{-3} T + 2,084 \cdot 10^{-7} T^2$	273—2000
$H_2O_{(l)}$	18,016	298

R. $1,189 \cdot 10^7$ $(kN \cdot m^{-2})^{-1}$; $1,977 \cdot 10^{11}$ $(kmol \cdot m^{-3})^{-1}$

26. Hidrogenarea butenei decurge conform ecuației chimice :

$$C_4H_{8(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows C_4H_{10(g)}.$$

La presiunea de 1 atm, constanta de echilibru are următoarele valori la temperaturile de 400 K și 600 K : $K_{400} = 2,34 \cdot 10^3$ atm și $K_{600} = 9,64$ atm. Se cere să se calculeze :

1. Entalpia standard de reacție, considerată independentă de temperatura în intervalul 400—600 K.

2. Compoziția amestecului gazos la echilibru exprimată în procente molare, la temperatura de 600 K și presiunea de 1 atm. Se va considera comportarea ideală a gazelor componente.

R. 1) −13095 cal; 2) 53,02% C_4H_{10}, 23,49% C_4H_8, 23,49% H_2.

27. Butadiena, monomer utilizat la fabricarea diferitelor sorturi de cauciuc sintetic, se poate obține prin reacția de dehidrogenare a 1-butenei :

$$H_2C = CH - CH_2 - CH_{3(g)} \rightleftarrows H_2C = CH - CH = CH_{2(g)} + H_{2(g)}$$

Se cunoaște expresia variației entalpiei libere standard de reacție în funcție de temperatură : $-\Delta G^\circ = -24760 + 11,52\,T \lg T - 3,09\,T$, (cal). La ce temperatură, conversia atinsă la echilibru va fi egală cu 90% molare? Presiunea totală a amestecului gazos la echilibru este egală cu 1 atm.

R. 885 K.

28. Staniul se poate obține industrial prin reducerea casiteritei SnO_2 cu hidrogen, conform următoarei ecuații chimice:

$$\frac{1}{2}SnO_{2(s)} + H_{2(g)} \rightleftarrows \frac{1}{2}Sn_{(l)} + H_2O_{(g)}$$

Experimental s-a determinat raportul presiunilor parțiale de echilibru ale componentelor gazoase, la temperatura de 900 K și presiunea de 1 atm: $p_{H_2O}/p_{H_2} = 1{,}66$.

Din literatura de specialitate se cunosc următoarele date termodinamice:

	ΔH^0_{298}, cal · mol^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}	Interval de temperatură, K
$SnO_{2(s)}$	−138800	$13{,}94 + 5{,}66 \cdot 10^{-3}T - 2{,}52 \cdot 10^5 T^{-2}$	298—1200
$H_{2(g)}$	0	$6{,}85 + 0{,}28 \cdot 10^{-3}T - 0{,}22 \cdot 10^{-6}T^2$	298—2500
$H_2O_{(g)}$	−57798	$7{,}2 + 2{,}7 \cdot 10^{-3}T$	298—2000
$Sn_{(s)}$	0	$5{,}06 + 4{,}8 \cdot 10^{-3}T$	298—505
$Sn_{(l)}$	0	6,6	505

$Sn_{(s)} \rightleftarrows Sn_{(l)}$, $\Delta H^\circ = 1720$ cal · mol^{-1}.

Se cere să se calculeze: 1) ΔH^0_{1000} și 2) K_{1000}.

R. 1) 10352,9 cal; 2) 2,96.

29. Pentru reacția de disociere: $2HI_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + I_{2(g)}$ se cunosc următoarele valori ale constantelor de viteză determinate la temperatura de 698,6 K și la presiunea de 1 atm: $k_1 = 0{,}62$ ml · mol^{-1} · s^{-1} și $k_{-1} = 34{,}7$ ml · mol^{-1} · s^{-1}. Se cere să se calculeze:

1. Compoziția la echilibru a amestecului de reacție, exprimată în procente molare, pentru condițiile date.

2. Cunoscînd $K_{764} = 2{,}18 \cdot 10^{-2}$ să se calculeze entalpia standard de reacție considerată constantă în intervalul 698,6—764 K.

R. 1. 10,55% H_2, 10,55% I_2, 78,90% HI; 2) 3226,2 cal.

30. Pentru reacția de disociere a clorurii de nitrozil: $2NOCl_{(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ se cunosc următoarele valori ale constantelor de viteză: $k_1 = 10{,}1 \cdot 10^3$ cm^3 · mol^{-1} · s^{-1} și $k_{-1} = 25{,}3 \cdot 10^8$ (cm^3)^2 · mol^{-2} · s^{-2} măsurate la temperatura de 573 K. Se cere:

1. Să se exprime constantele de viteză în termeni de presiuni parțiale.

2. Să se calculeze constanta de echilibru la temperatura de 573 K.

3. Să se calculeze gradul de disociere al clorurii de nitrozil la temperatura de 573 K și presiunea de 4 atm.

4. Să se aprecieze dacă reacția directă este posibilă termodinamic la temperatura de 573 K, dacă vaporii de NOCl sînt introduși în reactor la presiunea de 5 atm iar NO și Cl_2 sînt scoși din reactor la presiunile parțiale de 1,2 atm.

R. 1) $k_1 = 7{,}74 \cdot 10^2\ \text{atm}^{-1}\ \text{h}^{-1}$, $k_{-1} = 4{,}1 \cdot 10^3\ \text{atm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 2) 0,188 atm ; 3) 35,8% ; 4) $\Delta G_{573} = -1346{,}8$ cal < 0 ; reacţia directă este posibilă termodinamic.

31. Prin arderea piritei cu aer rezultă următorul amestec de gaze : 9% SO_2, 11% O_2 şi 80% N_2. Dioxidul de sulf este oxidat la SO_3 conform ecuaţiei : $SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftarrows SO_{3(g)}$.

Pentru reacţia directă se cunoaşte expresia : $\Delta G^0_{SO_3} = -22600 + 21{,}36\ T$ (cal). Se cere să se calculeze temperatura la care conversia SO_2 la SO_3 atinge la echilibru 95% volumetrice ($P = 1$ atm).

R. 757,14 K.

32. Pentru reacţia de disociere a hidrogenului : $H_{2(g)} \rightleftarrows 2H_{(g)}$ se cunoaşte următoarea relaţie de dependenţă a constantei de echilibru de temperatură : $R \lg K = -\frac{97000}{T} + 8{,}05 \lg T - 0{,}00045\ T - 1{,}17$. Se cere să se calculeze temperatura la care gradul de disociere al hidrogenului este egal cu 95% molare, la presiunea totală de 1 atm.

R. 4218 K.

33. Acetilena se obţine prin reacţia carbidului CaC_2 cu apa conform ecuaţiei chimice :

$$CaC_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows Ca(OH)_{2(s)} + C_2H_{2(g)}$$

Se cunosc următoarele mărimi termodinamice :

	$CaC_{2(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$Ca(OH)_{2(s)}$	$C_2H_{2(g)}$
$\Delta H^0_f)_{298}$, cal · mol^{-1}	−15000	−68317	−151900	54194
$\Delta G^0_f)_{298}$, cal · mol^{-1}	−16200	−56690	−144400	50000

Considerînd entalpia standard de reacţie independentă în intervalul 298—800 K se cere să se calculeze : 1) K_{298} şi 2) K_{800}.

R. 1) $1{,}57 \cdot 10^{-26}$; 2) 0,1036.

34. Zincul se obţine prin reacţia de reducere a oxidului de zinc :

$$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftarrows Zn_{(l)} + CO_{2(g)}$$

Se cunosc următoarele expresii ale variaţiei entalpiei libere standard de formare în funcţie de temperatură :

	ΔG^0_f, cal · mol^{-1}	Interval de temperatură, K
$ZnO_{(s)}$	$-83500 - 2T \lg T + 28{,}57\ T$	298—700
$CO_{(g)}$	$-26700 - 20{,}95\ T$	298—2500
$CO_{2(g)}$	$-94200 + 0{,}2\ T$	298—2500

Se cere: 1. Expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.

2. Entalpia standard a reacției directe considerată constantă, pentru intervalul 600—700 K.

R. 1) $\lg K = -\dfrac{3496{,}5}{T} - 0{,}437 \lg T + 1{,}621$;
2) 15437,6 cal.

35. Piesele de oțel supuse tratamentelor termice, construcțiile metalice asamblate prin sudură și cazanele de abur care vin în contact cu oxigenul suferă procesul de decarburare ca rezultat al descompunerii cementitei:

$$Fe_3C_{(s)} + 0{,}5O_{2(g)} \rightleftarrows 3Fe_{(s)} + CO_{(g)}$$

Pentru această reacție se cunosc următoarele mărimi termodinamice:

	$(\Delta H_f^0)_{298}$, kcal · mol^{-1}	S°_{298}, cal · mol^{-1} · K^{-1}	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—1033 K)
$Fe_3C_{(s,\alpha)}$	−5,8	24,2	$21{,}55 + 15{,}06 \cdot 10^{-3}T$
$O_{2(g)}$	0	49	$8{,}643 + 0{,}202 \cdot 10^{-3}T - 1{,}03 \cdot 10^{5}T^{-2}$
$Fe_{(s,\alpha)}$	0	6,49	$3{,}9 + 6{,}8 \cdot 10^{-3}T$
$CO_{(g)}$	−26,416	47,30	$6{,}79 + 0{,}98 \cdot 10^{-3}T$

Se cere: 1. Expresia entalpiei standard de reacție în funcție de temperatură.

2. Expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.

R. 1) $\Delta H^\circ = -18520 - 7{,}3815\,T + 3{,}1095 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 5{,}15 \cdot 10^4\,T^{-1}$ (cal);
2) $\ln K = 33{,}16 + 9320{,}6\,T^{-1} - 3{,}71 \ln T + 1{,}56 \cdot 10^{-3}\,T + 1{,}3 \cdot 10^4\,T^{-2}$.

36. Nitrurile metalelor tranziționale sînt compuși de înaltă refractaritate. Nitrura de tantal se obține prin trecerea unui curent de azot peste metalul încălzit la 1200°C, conform ecuației: $Ta_{(s)} + 0{,}5\ N_{2(g)} \rightleftarrows TaN_{(s)}$.

Considerînd expresia entalpiei libere standard a reacției directe: $\Delta G^\circ = -58100 - 19{,}9\ T$ (298—2200 K) se cere:

1. Expresia constantei de echilibru în funcție de temperatură.
2. Valorile K_{298} și K_{1473} ($P = 1$ atm).

R. 1) $\ln K = 29240\ T^{-1} + 10$; 2) $K_{298} = 9{,}04 \cdot 10^{46}$; $K_{1473} = 9{,}2 \cdot 10^{12}$.

37. La cracarea butanului au loc simultan următoarele reacții chimice:

$$C_4H_{10(g)} \rightleftarrows CH_{4(g)} + C_3H_{6(g)};\ C_4H_{10(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + C_4H_{8(g)}$$

$$C_4H_{10(g)} \rightleftarrows C_2H_{6(g)} + C_2H_{4(g)}$$

pentru care se cunosc următoarele date termodinamice:

	$nC_4H_{10(g)}$	$CH_{4(g)}$	$C_3H_{6(g)}$	$H_{2(g)}$	$C_4H_{8(g)}$	$C_2H_{4(g)}$	$C_2H_{6(g)}$
$-\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{800}$, cal · mol^{-1} · K^{-1}	79,63	45,21	67,04	31,186	72,82	54,19	57,29
H_0°, kcal · mol^{-1}	−23,67	−15,987	8,468	0	4,960	14,522	−16,517

Se cere să se calculeze compoziția la echilibru a amestecului gazos, în procente molare, la presiunea de 1 atm și temperatura de 800 K. Se va considera comportarea ideală a gazelor.

R. 43,60% CH_4, 43,60% C_3H_6, 0,04% C_4H_{10}, 0,11% H_2, 0,11% C_4H_8, 6,27% C_2H_6, 6,27% C_2H_4.

5. GAZE REALE

5.1. Factor de compresibilitate. Constante critice. Ecuații de stare

Ecuația de stare a gazelor ideale ($PV = nRT$) se poate aplica gazelor care se lichefiază greu (H_2, He, Ne) și, într-o oarecare măsură, gazelor cu punct de fierbere apropiat de al aerului lichid (N_2, O_2, Ar, CO, CH_4). Pentru restul gazelor se înregistrează abateri mari de la această lege chiar la presiunea atmosferică. *Abaterile față de comportarea de gaz ideal, la presiuni mari sau temperaturi joase, se exprimă prin factorul de compresibilitate* $z = (PV)/(nRT)$ (5.1), care depinde de presiunea și natura gazului, iar, pentru un același gaz, și de temperatură. Numai la presiuni tinzînd spre zero atm, $z = 1$ pentru orice gaz. Valorile $z < 1$ la presiuni mici și moderate indică compresibilitate mai mare decît a unui gaz ideal. La presiuni mari $z > 1$ indică o compresibilitate mai mică decît a unui gaz ideal.

Temperatura critică pentru un lichid pur este temperatura cea mai mare la care fazele gaz-lichid pot exista ca faze separate, *presiunea critică* este presiunea la punctul critic, iar *volumul critic* este volumul molar în aceste condiții. Constantele critice se găsesc tabelate.

Forța de coeziune dintre molecule și volumul propriu al moleculelor sînt cei doi factori care determină abaterile de la comportarea de gaz ideal a gazelor reale. Ținînd seama de acești factori, *ecuația van der Waals* are forma :

$$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT, \text{ pentru } n \text{ mol gaz}$$

sau

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \text{ pentru 1 mol gaz} \qquad (5.2)$$

Relația se folosește pentru presiuni moderate. Constantele a și b din ecuația van der Waals diferă în funcție de natura gazului și sînt tabelate (tab. 5.1).

Pot fi calculate din măsurători de P, V, T sau din constantele critice :

$$a = 3\,P_cV_c^2\,;\; b = V_c/3\,;\; R = 8\,P_cV_c/(3\,T_c) \qquad (5.3)$$

La rîndul lor, constantele critice se pot exprima în funcție de constantele ecuației van der Waals :

$$V_c = 3\,b\,;\;\; P_c = a/(27\,b^2)\,;\;\; T_c = 8\,a/(27\;\;bR) \qquad (5.4)$$

Tabelul 5.1

Parametrii critici și constantele ecuației van der Waals

Gazul	T_c (K)	P_c (atm)	a (l^2.atm. mol^{-2})	$b\times10^2$ ($l\cdot mol^{-1}$)	Gazul	T_c (K)	P_c (atm)	a (l^2.atm mol^{-2})	$b\times10^2$ ($l\cdot mol^{-1}$)
He	5,1	2,26	0,034	2,37	SO_2	430	77,8	6,86	5,67
H_2	33,3	12,8	0,246	2,66	N_2O_4	431	99	5,30	4,43
Ne	44,3	25,9	0,212	1,71	C_2H_5Cl	460,2	52	10,94	8,65
N_2	126,0	33,5	1,35	3,85	$(C_2H_5)_2O$	466,8	35,5	17,42	13,44
aer	132,3	37,2	1,34	3,65	n-C_5H_{12}	470,2	33,0	19,05	14,60
CO	133	34,5	1,45	3,95	n-C_6H_{14}	507,8	29,5	24,79	17,58
Ar	151	48	1,35	3,22	CH_3OH	513	78,7	9,55	6,70
O_2	154,3	49,7	1,35	3,18	C_2H_5OH	516,1	63,1	12,05	8,41
NO	179	65	1,34	2,79	$CHCl_3$	536	54,9	15,21	10,22
CH_4	190	45,7	2,24	4,26	CS_2	546	76	11,65	7,69
C_2H_4	283	50,7	4,47	5,70	CCl_4	556,1	45	19,57	12,68
CO_2	304,1	73,1	3,60	4,27	C_6H_6	561,5	47,9	18,05	11,54
C_3H_6	308	49,0	5,38	6,39	$C_6H_5CH_3$	593,5	41,6	24,12	14,63
C_2H_2	308,7	61,6	4,37	5,12	CH_3COOH	594,5	57,2	17,86	10,68
HCl	324	83,0	3,68	4,08	H_2O	647	217,5	5,44	3,04
HBr	363	84	4,46	4,43	CH_3Cl	416,1	65,8	7,49	6,48
C_3H_8	365,3	45	8,40	7,15	Cl_2	417	76,1	6,48	5,61
C_3H_8	369,8	42	8,69	8,44	$n-C_4H_{10}$	425	34,5	14,51	13,38
NH_3	405	111,5	4,18	3,73					

Ecuația van der Waals se poate scrie și sub forma :

$$V^3 - (b + RT/P)V^2 + (a/P)V - ab/P = 0 \qquad (5.5)$$

La temperaturi sub temperatura critică, ecuația admite trei soluții reale.

Dacă în loc de P, V, T se folosesc *variabilele de stare reduse*,

$$\text{adică } P_r = P/P_c,\; V_r = V/V_c,\; T_r = T/T_c \qquad (5.6)$$

atunci, conform *principiului stărilor corespondente*, toate gazele respectă aceeași ecuație de stare. *Ecuația van der Waals redusă* are forma :

$$(P_r + 3/V_r^2)(3\,V_r - 1) = 8\;\;T_r \qquad (5.7)$$

Două substanțe care au aceiași parametri reduși sînt în stări corespondente și au proprietăți termodinamice asemănătoare. Principiul stărilor corespondente reprezintă o foarte bună aproximație și stă la baza alcătuirii *diagramelor generalizate de compresibilitate ale lui Hougen, Watson și Ragatz*. (v. fig. 5.1), folosite pentru calculul la presiuni mari unde lipsesc datele experimentale directe. z la punctul critic ($z_c = P_cV_c/(RT_c)$) este același pentru toate gazele.

Există pînă în prezent aproximativ **100** *ecuații de stare semi-empirice pentru gazele reale.*

Ca și ecuația van de Waals, *ecuația Berthelot modificată*, în formă redusă, se folosește pentru presiuni moderate :

$$PV = nRT(1 + (9PT_c/(128\,TP_c))\,(1 - 6\,T_c^2/T^2)) \qquad (5.8)$$

La presiuni înalte este valabilă *ecuația Beattie-Bridgeman*, cu care se obțin rezultate deosebit de exacte :

$$PV^2 = RT(V + B_0(1 - b/V))(1 - c/(VT^3)) - A_0(1 - a/V) \qquad (5.9)$$

Cele cinci constante se găsesc tabelate (v. tabelul 5.2).

Tabelul 5.2

Constantele ecuației de stare exactă, Beattie-Bridgeman

Gazul	A_0 (atm·l²·mol⁻²)	a (l·mol⁻¹)	B_0 (l·mol⁻¹)	b (l·mol⁻¹)	$c \times 10^{-4}$ (l·mol⁻¹·K³)	Domeniu temperatură (K)
He	0,0216	0,05984	0,01400	0,0	0,004	21—673
H_2	0,1975	−0,00506	0,02096	−0,04359	0,0504	29—473
N_2	1,3445	0,02617	0,05046	−0,00691	4,20	124—673
O_2	1,4911	0,02562	0,04624	0,004208	4,80	156—373
aer	1,3012	0,01931	0,04611	−0,01101	4,34	128—473
NH_3	2,3930	0,17031	0,03415	0,19112	476,87	238—598
CO_2	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66	273—373
CH_4	2,2769	0,01855	0,05587	−0,01587	12,83	273—473
CF_2Cl_2	23,7	0,305	0,59	0,622	0	303—399
i-C_4H_{10}	16,9600	0,10860	0,24200	0,08750	250,00	423—523
CH_3OH	33,309	0,09246	0,60362	0,09929	32,031	

În practică, se utilizează din ce în ce mai mult *ecuații deduse statistic cu coeficienți viriali* (B, C...) care se pot calcula din forțe intermoleculare :

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + \ldots) \qquad (5.10),$$

coeficienții B, C... al doilea, al treilea etc. coeficient virial, fiind ei înșiși funcții de temperatură.

În principiu, orice ecuație de stare poate fi pusă sub formă virială.

Exemple de calcul

1. Folosiți ecuația van der Waals, apoi diagrama Hougen-Watson-Ragatz, pentru a calcula volumul pe care îl ocupă 10 kg metan la 100 atm și 27°C. Comparați valoarea obținută cu cea rezultată prin aplicarea ecuației Mendeleev-Clapeyron. Se dau $a = 2{,}24$ atm · l² · mol⁻² ; $b = 42{,}6$ cm³ · mol⁻¹ ; $P_c = 45{,}8$ atm ; $T_c = 191{,}1$ K.

Rezolvare. $(P + a/V^2)(V - b) = RT$; $P = RT/(V - b) - a/V$

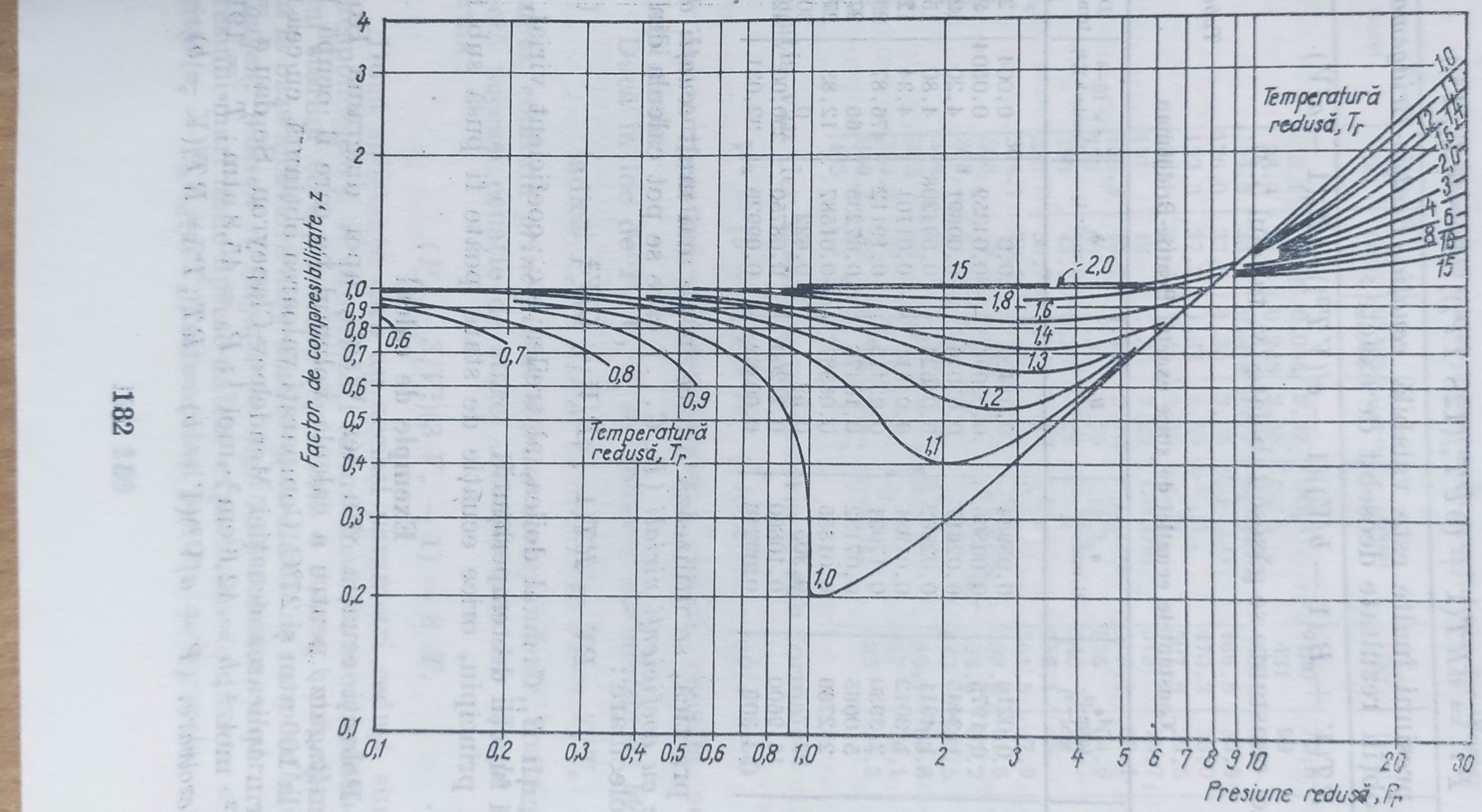


Fig. 5.1. Diagrama generalizată de compresibilitate a lui Hougen, Watson și Ragatz.

Cu ecuația $PV = RT$, $V = 246$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1} și $V_{total} =$ $= 153{,}75$ l.

Ecuația van der Waals se rezolvă prin aproximații succesive, introducînd ca primă aproximație $V_1 = V + b$; $V_1 = 246 + 42{,}6 =$ $= 288{,}6$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1}, pînă cînd $P_{calculat} = 100$ atm.

$P_1 = 73{,}106$ atm < 100 atm; $V_2 = 200$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1}; $P_2 =$ $= 100{,}26$ atm > 100 atm; $V_3 = 201$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1}; $P_3 = 99{,}8589$ atm $<$ < 100 atm; $V_4 = 200{,}65$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1}; $P_4 = 100{,}0092$ atm $\cong 100$atm.

Deci $V = 200{,}65$ cm$^3 \cdot$ mol^{-1} și $V_{total} = 125{,}40$ l.

Pentru a folosi diagrama Hougen-Watson-Ragatz, se calculează $P_r = 100/45{,}8 = 2{,}1834$ și $T_r = 300/191{,}1 = 1{,}5698$. Cu aceste valori, din diagramă rezultă $z = 0{,}8$. Deci $V = nzRT/P = 123$ l, valoare aproape identică cu cea obținută din ecuația van der Waals. Ambele valori diferă cu $\sim 18\%$ față de valoarea obținută cu ecuația gazelor ideale.

2. 150 kg azot trebuie comprimat la 350 atm. Calculați volumul rezervorului care trebuie să conțină azotul, la temperatură constantă (27°C), precum și volumul molar al azotului în aceste condiții Se dau $a = 1{,}35$ l$^2 \cdot$atm$\cdot$mol^{-1}; $b = 0{,}0386$ l$\cdot$mol^{-1}.

Rezolvare. $n = 150/28 = 5{,}357$ kmol; ca gaz ideal azotul ar ocupa $V_{id} = nRT/P = 0{,}3765$ m^3. Ca gaz real, conform ecuației van der Waals va ocupa volumul rezultat din ecuația:

$V^3 - (nb + nRT/P)\, V^2 + an^2V/P - abn^3/P = 0$, care, cu datele problemei, devine: $V^3 - 0{,}5832\, V^2 + 0{,}1107\, V - 0{,}0229 = 0$.

Ecuația se poate rezolva prin aproximația Newton, conform căreia rădăcina $x_{i+1} = x_i + \Delta_i$; $\Delta_i = -f(x_i)/f'(x_i)$. Deci:

$$f(V) = V^3 - 0{,}5832\, V^2 + 0{,}1107\, V - 0{,}0229 \text{ și}$$

$$f'(V) = 3\, V^2 - 1{,}6664\, V + 0{,}1107$$

$V_1 = V_{id} = 0{,}3765$; $f(0{,}3765) = -0{,}0106$; $f'(0{,}3765) = 0{,}0967$;

$\Delta_1 = 0{,}1096$; $V_2 = 0{,}4861$; $f(0{,}4861) = 0{,}0079$;

$f'(0{,}4861) = 0{,}2527$;

$\Delta_2 = -0{,}0312$; $V_3 = 0{,}4549$; $f(0{,}4549) = 0{,}0009$;

$f'(0{,}4549) = 0{,}2009$;

$\Delta_3 = -0{,}0044$; $V_4 = 0{,}4505$; $f(0{,}4505) = 0$.

$V = 0{,}4505$ m^3 și $V_m = 0{,}0841$ m$^3 \cdot$ kmol^{-1}.

3. Calculați masa molară a metanului, folosind ecuația empirică Berthelot și cunoscînd $\rho_{CH_4} = 0{,}7142$ g$\cdot$l^{-1} la 0°C și 760 mm Hg. Se dau constantele critice pentru CH_4: $T_c = 191{,}1$ K; $P_c = 45{,}8$ atm.

Rezolvare. $M = \dfrac{mRT}{PV}\left(1 + \dfrac{9}{128}\dfrac{P}{P_c}\dfrac{T_c}{T}\left(1 - 6\dfrac{T_c}{T^2}\right)\right)$; $M = 15{,}9547\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Să se calculeze primul și la doilea coeficient virial pentru H_2 la 0°C. Se cunosc constantele ecuației van der Waals pentru H_2:

$$a = 0{,}246\ \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{atm};\ b = 0{,}0265\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Rezolvare. Ecuația van der Waals se poate scrie:

$PV = RT + (b - a/(RT))\,P$, pentru că $a/(PV^2) \ll 1$, $b/V \ll 1$ și $\dfrac{1}{1 \pm x} \cong 1 \mp x$. Deci $PV = RT + BP$, unde RT este primul coeficient virial și $B = b - a/(RT)$ este al doilea coeficient virial. Se obține:

$$RT = 22{,}414\ \text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1};\ B = 0{,}0164\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5. Să se calculeze la ce presiune trebuie comprimați 50 l aer, măsurați la 0°C și 1 at, pentru ca să ajungă la un volum de 0,5 l la −100°C. Folosiți ecuația Beattie-Bridgeman. Se dau: $A_0 = 1{,}3012$ $\text{atm} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$; $a = 0{,}01931\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $B_0 = 0{,}04611\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $b = -0{,}01101\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c = 4{,}34 \times 10^4\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^3$.

Rezolvare. $n = \dfrac{50}{22{,}4} = 2{,}2321\ \text{mol}$; $V_m = V/n = 0{,}224\ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$

(final)

$$P = \frac{RT}{V_m^2}\left(1 - \frac{c}{V_m T^3}\right)\left(V_m + B_0\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)\right) - \frac{A_0}{V_m^2}\left(1 - \frac{a}{V_m}\right)$$

Rezultă: $P = 50{,}4284$ atm. In ipoteza că s-ar fi considerat aerul gaz ideal, comprimarea ar fi trebuit să se facă la 63,33 atm.

5.2. Fugacitate

Fugacitatea, f, este o funcție de presiune, temperatură și natura gazului, funcție care, introdusă în relațiile termodinamice ale gazului ideal în locul presiunii, face ca acestea să devină valabile și pentru gazele reale. Are semnificația și dimensiunile unei presiuni corectate.

Pentru gaze ideale: $P \to 0,\ f \to P,\ \gamma = 1$ (5.11)

Pentru gaze reale: $f = \gamma P$ (5.12)

γ — coeficient de fugacitate; $\gamma = P/P_{id}$, P_{id} fiind presiunea pe care ar exercita-o gazul la volumul și temperatura respectivă, dacă s-ar comporta ideal.

O ecuație aproximativă pentru calculul fugacității la presiuni relativ mici este:

$$f = P^2/P_{id} = Pz \qquad (5.13)$$

Entalpia liberă pentru un gaz real va fi:

$$G = G^\circ + RT \ln f \qquad (5.14)$$

(G° fiind entalpia liberă pentru $f = 1$).

Fugacitățile se pot calcula din orice ecuație termodinamică în care figurează sau analitic, din ecuația de stare a gazului real. Astfel, din ecuația van der Waals:

$$\ln f = \ln(RT/(V-b)) + b/(V-b) - 2a/(RTV) \qquad (5.15).$$

Pentru presiuni mici:

$$\ln f = BP/(RT) \qquad (5.16)$$

Exemplu de calcul

6. Să se calculeze fugacitatea apei care fierbe la 130°C, dacă presiunea vaporilor de apă saturați la 130°C este 2,6660 atm, iar volumul lor specific este 0,66845 $m^3 \cdot kg^{-1}$.

Rezolvare. Pentru că presiunea nu este mare, se folosește relația: $f = P^2/P_{id} = P^2V/(RT) = 2{,}6660^2 \times 0{,}66845 \times 18/(0{,}082 \times 403) = 2{,}5878$ atm.

Fugacitatea apei diferă de presiunea vaporilor de apă saturați cu 0,0782/2,666 = 2,9 %.

5.3. Probleme

1. Calculați volumul recipientului care conține 2 kmol dioxid de carbon, la 62°C și 510 atm. Folosiți diagrama Hougen-Watson-Ragatz. Se dau constantele critice pentru dioxid de carbon: $T_c = 304{,}1$ K; $P_c = 72{,}9$ atm; $V_c = 96$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$.

R. 96,95 l.

2. Într-o autoclavă de 20 l se introduc 0,5 kg apă la 0°C, se vaporizează și se aduc la temperatura de 250°C. Determinați presiunea finală.

R. $p_{aer} = 2{,}046$ atm; $p_{vapori\ apă} = 61{,}824$ atm; $P_{totală} = 63{,}870$ atm.

3. Într-un balon de oțel cu capacitatea de 35 l se găsesc 10 kg oxigen. La ce temperatură se poate încălzi vasul pentru ca presiunea O_2 să nu depășească 400 atm? Se dau constantele van der Waals pentru oxigen: $a = 1{,}36$ $l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm$; $b = 0{,}03183$ $l \cdot mol^{-1}$.

R. 498 K.

4. La hidrogenarea benzenului în autoclavă de 150 l, presiunea parțială a acestuia la 725 K nu trebuie să depășească 60 atm. Ce cantitate de benzen se poate introduce în autoclavă? Efectuați calculul admițînd că benzenul respectă ecuația de stare van der Waals; $a = 18{,}05\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm$; $b = 0{,}1154\ l \cdot mol^{-1}$.

R. Folosind aproximația Newton, se poate rezolva ecuația van der Waals scrisă sub forma: $n^3 - (V/b)n^2 + (PV^2/a + RTV^2/(ab))n - PV^3/(ab) = 0$, care, în condițiile problemei, devine: $n^3 - 1{,}2998\ n^2 + 0{,}7169\ n - 0{,}0972 = 0$. Se obține: $n_3 = 0{,}1930$ kmol $= 15{,}0540$ kg.

5. Cunoscînd constantele ecuației van der Waals pentru alcool metilic, $a = 9{,}55\ atm \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$ și $b = 67{,}0\ cm^3 \cdot mol^{-1}$, să se calculeze constantele sale critice: presiunea, temperatura, volumul, densitatea și factorul de compresibilitate.

R. 78,7 atm; 513,76 K; 0,201 $l.mol^{-1}$; 159 $g.l^{-1}$; 0,3750

6. Într-un vas de oțel se găsesc 30 mol oxid de carbon. În ce domeniu de temperatură abaterea presiunii de la ecuația de stare a gazelor ideale este 2%? Dar dacă gazul ar fi hidrogen sau dioxid de sulf? Ca gaze reale, considerați că toate gazele din problemă respectă ecuația van der Waals. Se dau constantele van der Waals pentru CO: $a = 1{,}45\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm$; $b = 0{,}0395\ l \cdot mol^{-1}$; pentru H_2: $a = 0{,}246\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm$; $b = 0{,}0265\ l \cdot mol^{-1}$; pentru SO_2: $a = 6{,}71\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm$; $b = 0{,}0564\ l \cdot mol^{-1}$.

R. $(P_{id} - P_{real})/P_{id} = \pm 0{,}02$; pentru CO între 344,14 și 464,74 K; pentru H_2 între 77,73 și 124,58 K; pentru SO_2 între 1097,60 și 1336,65 K.

7. Arătați că dacă ecuația van der Waals se scrie folosind parametrii de stare reduși, nu mai depinde de natura gazului.

R. $(P_r + 3\ V_r^{-2})(3\ V_r - 1) = 8\ T_r$.

8. Calculați valoarea factorului de compresibilitate pentru azot la 1000 atm, folosind: 1) ecuația de stare a gazelor ideale; 2) ecuația van der Waals; 3) ecuația Berthelot; 4) diagrama Hougen-Watson-Ragatz. Valoarea experimentală este 2,0632 la 0°C și 1,9285 la 50°C. Pentru azot: $a = 1{,}35\ l \cdot mol^{-2} \cdot atm$; $b = 0{,}0386\ l \cdot mol^{-1}$; $T_c = 126$ K; $P_c = 33{,}5$ atm; $z_c = 0{,}292$.

R. 1) $z = PV/RT = 1$ la 0°C și la 50°C conform ecuației gazelor ideale; 2) $z = 1 - a/(VRT) + Pb/(RT) - ab/(V^2RT)$; $z = 2{,}426$ și 2,182 la 0° și la 50°C, conform ecuației van der Waals; 3) $z = 1 + (9/128)(P_r/T_r)\cdot(1 - 6/T_r^2)$; $z = 0{,}731$ și 1,071 la 0°C și 50°C, conform ecuației Berthelot; 4) $z = 2{,}10$ și 1,95 la 0°C și 50°C, conform diagramei Hougen-Watson-Regatz.

9. Calculați volumul recipientului în care se găsesc 500 g propan la 30°C și 5 atm, presupunînd că este respectată ecuația Berthelot.

Se dau constantele ecuației van der Waals pentru propan: $a = 8{,}66\ \mathrm{l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm}$; $b = 0{,}08445\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$.

R. $T_c = 8\ a/(27\ bR)$; $P_c = a/(27\ b^2)$; $V = 52{,}165$ l; presupunînd comportare de gaz ideal volumul ar fi fost 56,468 l.

10. Ce volum ocupă un mol vapori de apă la 600°C și 300 atm, presupunînd că vaporii de apă au comportare de gaz ideal, apoi folosind diagrama Hougen-Watson-Ragatz? Se dau valorile parametrilor critici pentru vaporii de apă: $P_c = 218{,}2$ atm; $T_c = 647{,}3$ K.

R. $0{,}2385\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; $0{,}1908\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$.

11. Să se calculeze volumul molar al acetilenei la 20°C și 10 atm. Să se obțină o ecuație cu doi coeficienți viriali pentru acetilenă la 20°C, considerînd că este respectată ecuația van der Waals.
Se dau: $a = 4{,}50\ \mathrm{l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm}$; $b = 0{,}0523\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$.

R. $PV = A + BP$; $PV = RT + (b - a)/(RT)$; $V_m = 2{,}2680\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$;

$PV/(RT) = 1 - 5{,}599 \times 10^{-3}\ P$.

12. Ce densitate are amoniacul la 100 atm și 300°C? Folosiți ecuația Beattie-Bridgeman și $PV = zn\ RT$. Se cunosc valorile parametrilor de stare critici: $T_c = 405{,}5$ K; $P_c = 111{,}5$ atm și cele 5 constante din ecuația Beattie-Bridgeman: $A_0 = 2{,}3930\ \mathrm{l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm}$; $a = 0{,}17031\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; $B_0 = 0{,}03415\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; $b = 0{,}19112\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; $c = 476{,}87 \times 10^4\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot K^3}$.

R. Se calculează volumul molar rezolvînd, prin aproximații succesive, ecuația $P = 46{,}986\ V^{-1} - 1{,}97905\ V^{-2} + 0{,}06026\ V^{-3} + 0{,}00777\ V^{-4}$; $39{,}7326\ \mathrm{g \cdot l^{-1}}$; $40{,}2081\ \mathrm{g \cdot l^{-1}}$.

13. Dacă azotul respectă ecuația de stare van der Waals, determinați fugacitatea sa la 27°C și 350 atm. Se dau $a = 1{,}35\ \mathrm{l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm}$, $b = 0{,}0386\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$.

R. Se calculează V_m din ecuația van der Waals (folosind aproximația Newton), apoi fugacitatea cu relația: $\ln f = \ln (RT/(V - b)) + b/(V - b) - 2a/(RTV)$; $V_m = 0{,}0841\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; $f = 435{,}8$ atm.

14. Calculați variația de entalpie liberă la destinderea izotermă a unui mol de amoniac de la 300 atm la 60 atm la 200°C, considerînd amoniacul gaz real care respectă ecuația van der Waals. Constantele ecuației van der Waals sînt: $a = 4{,}29\ \mathrm{l^2 \cdot mol^{-2} \cdot atm}$; $b = 0{,}0373\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$. Dacă gazul ar fi avut comportare ideală, care ar fi fost variația entalpiei libere?

R. La 60 atm, $V_m = 0{,}5708\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; la 300 atm, $V_m = 0{,}0596\ \mathrm{l \cdot mol^{-1}}$; $f_1 = 226{,}4$ atm; $f_2 = 52{,}9$ atm; $\Delta G = -1366{,}5\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}$; $\Delta G_{id} = -1512{,}8\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1}}$.

15. Folosind relația $(\partial \ln f/\partial P)_T = V/(RT)$, să se demonstreze că dacă un gaz respectă ecuația Berthelot, fugacitatea sa se poate calcula cu ecuația:

$$\ln f = \ln p + (9/128)(T_c/(P_c T))\,(1 + 6\,T_c^2/T^2)P.$$

6. SOLUȚII

6.1. Proprietățile și legile soluțiilor ideale de neelectroliți

Soluțiile sînt amestecuri omogene, la scară moleculară, de două sau mai multe substanțe.

Prin definiție, o soluție ideală are anumite proprietăți :

— aditivitatea volumelor, $\Delta V = 0$ (amestecare fără variație de volum);

— termoneutralitatea, $\Delta H = 0$ (entalpia de amestecare este nulă);

— entropia molară de amestecare, reprezentînd diferența între entropia amestecului și suma entropiilor substanțelor înainte de amestecare, se calculează cu relația :

$$\Delta S = -R\Sigma(x_i \ln x_i) \tag{6.1}$$

(relație identică cu cea valabilă pentru amestecarea gazelor ideale);

— variația entalpiei libere molare este dată de:

$$\Delta G = RT\Sigma(x_i \ln x_i) \tag{6.2}$$

Multe soluții se comportă asemănător soluțiilor ideale, deși, practic, soluții ideale se întîlnesc foarte rar.

Legile soluțiilor ideale apar ca legi limită către care tind soluțiile reale la diluții suficient de mari.

Pentru soluții diluate, convenția adoptată este de a atribui indicele 1 solventului și indici $i > 1$ substanțelor dizolvate.

Conform legii lui Raoult

$$p_i = p_i^0 x_i \tag{6.3}$$

p_i — presiunea de vapori a oricărui component al soluției;
p_i^0 — presiunea de vapori a aceluiași component, în stare pură, la aceeași temperatură;
x_i — fracția molară a componentului i în fază lichidă.

Pentru o soluție binară foarte diluată cu substanța dizolvată nevolatilă, legea lui Raoult devine:

$$P = x_1 p_1^0 \tag{6.4}$$

pentru că $P = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$ și $p_2^0 \ll p_1^0$, P — fiind presiunea de vapori a soluției

$$\text{Dacă } \Delta p_1 = p_1^0 - p_1, \text{ atunci } \Delta p_1 / p_1^0 = x_2 \cong n_2/n_1 \tag{6.5}$$

adică scăderea relativă a presiunii de vapori a soluției în raport cu solventul pur nu depinde de natura componenților sau de temperatură, ci numai de fracția molară a substanței dizolvate.

Legea lui Henry, valabilă la presiuni nu prea mari și temperaturi nu prea mici, redă influența presiunii asupra solubilității gazelor greu solubile; dacă concentrația gazului dizolvat se exprimă prin molaritate sau fracție molară, se obțin relațiile echivalente:

$$c_2 = kp_2;\ x_2 = k_H p_2;\ p_2 = (k_H)^{-1} x_2 \qquad (6.6)$$

Constantele de proporționalitate k și k_H (constanta lui Henry) depind de natura gazului, a solventului, de temperatură și sînt independente de presiune.

Pentru soluții diluate, în domeniul de concentrație în care solventul respectă legea lui Raoult, pentru substanța dizolvată este valabilă legea lui Henry.

Pentru soluții perfecte (ideale pe tot domeniul de concentrații) *legea lui Raoult devine identică cu legea lui Henry.*

Solubilitatea gazelor se exprimă, de obicei, prin coeficientul Bunsen α (coeficient de absorbție sau de solubilitate) definit ca volumul de gaz dizolvat într-un volum de solvent, la o temperatură dată, cu condiția ca presiunea parțială a gazului să fie 760 mm Hg (cm^3 gaz/cm^3 solvent).

Se mai folosesc coeficientul de absorbție Kuenen β (volum de gaz (cm^3, $c \cdot n$) dizolvat la o temperatură dată într-un gram de solvent, dacă presiunea parțială a gazului este 760 mm Hg) și coeficientul de absorbție Raoult γ (masa de gaz (g) dizolvată la o temperatură dată în 100 ml solvent, dacă presiunea parțială a gazului este 760 mm Hg).

Solubilitatea gazelor în metale lichide respectă legea lui Sievert; de exemplu pentru azot:

$$c_N = k_{H,N_2}(p_{N_2})^{1/2} \qquad (6.7)$$

Ca o consecință a scăderii presiunii de vapori a soluției față de solventul pur, pentru soluțiile cu dizolvat nevolatil sînt valabile relațiile ebulioscopică și crioscopică, care se referă la urcarea temperaturii de fierbere (ΔT_{eb}), respectiv coborîrea temperaturii de solidificare (ΔT_{cr}) a soluțiilor în raport cu temperatura de fierbere sau de solidificare a solvenților puri.

Pentru soluții diluate, *relațiile limită ebulioscopică și crioscopică* sînt, respectiv:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} c_2 \quad \text{cu} \quad K_{eb} = RT_f^2/(1000\ L_v) \text{ și} \qquad (6.8)$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} c_2 \quad \text{cu} \quad K_{cr} = RT_c^2/(1000\ L_t) \qquad (6.9)$$

K_{eb} și K_{cr} sînt constanta ebulioscopică și crioscopică, sau urcarea molală a temperaturii de fierbere a soluției, respectiv coborîrea molală a temperaturii de solidificare a soluției ($K \cdot kg \cdot mol^{-1}$), fiecare în raport cu temperaturile corespunzătoare ale solvenților puri; T_f și T_c sînt temperatura de fierbere și de cristalizare a solventului pur (K), iar L_v și L_t sînt căldura sa latentă de vaporizare la T_f și de topire la T_c ($cal \cdot g^{-1}$); c_2 este molalitatea soluției $= 1000\ m_2/(m_1 \cdot M_2)$.

Presiunea osmotică e definită ca presiunea care trebuie aplicată soluției pentru a opri trecerea moleculelor de solvent în soluție, atunci cînd solventul este separat de soluție printr-o membrană semipermeabilă. Legile presiunii osmotice (*legile lui van't Hoff*) sînt identice cu legile gazelor ideale, deși mecanismul osmozei este diferit de cel al presiunii gazelor :

$$\pi V = const\,;\ \pi/T = const\,;\ \pi V = nRT\,;\ \pi = c_2 RT \qquad (6.10)$$

unde c_2 este molaritatea soluției ; $c_2 = 1000\ m_2 \rho_{sol}/(M_2(m_1 + m_2)) = 1000\ m_2/(M_2 V_{sol})$.

Scăderea relativă a presiunii de vapori a soluției în raport cu a solventului pur, la dizolvarea unui solvat nevolatil, creșterea temperaturii de fierbere a soluției cu solvat nevolatil în raport cu temperatura de fierbere a solventului pur, scăderea temperaturii de solidificare a soluției cu solvat necristalizabil în raport cu temperatura de solidificare a solventului pur și presiunea osmotică sînt *proprietăți coligative ale soluțiilor* (depind numai de concentrația substanțelor dizolvate și nu de natura lor).

Folosind relațiile de calcul indicate mai sus, se pot determina masele molare ale substanțelor dizolvate, dacă nu au loc disocieri sau asocieri în soluție.

Exemple de calcul

1. Care este compoziția aerului dizolvat în apă și ce cantitate de oxigen și azot se degajă la încălzirea a 5 m^3 apă la 100°C, dacă apa este saturată cu aer la 20°C și 760 mm Hg? Coeficientul de absorbție Bunsen este pentru O_2 0,03103 și pentru N_2 0,01545 (cm^3 gaz/cm^3 solvent). Aerul conține 21 % O_2 și 79 % N_2 (% vol.). La 100°C solubilitățile O_2 și N_2 în apă sînt zero. Nu se ia în considerare corecția pentru conținutul de argon care însoțește azotul în aer.

Rezolvare. Solubilitățile O_2 și N_2 la presiunile parțiale de 0,21, respectiv 0,79 atm vor fi :

$0{,}03103 \times 0{,}21 = 0{,}00652$ cm^3 O_2/cm^3 apă sau 6,52 cm^3 O_2/l apă ;

$0{,}01545 \times 0{,}79 = 0{,}01221$ cm^3 N_2/cm^3 apă sau 12,21 cm^3 N_2/l apă.

Compoziția aerului dizolvat va fi : $6{,}52/18{,}73 = 34{,}81$ % O_2 și $12{,}21/18{,}73 = 65{,}19$ % N_2 (% vol.).

Din 5 m^3 apă se degajă : $6{,}52 \times 5 \times 10^3$ cm^3 $O_2 = 32{,}6$ l O_2 și $12{,}21 \times 5 \times 10^3$ cm^3 $N_2 = 61{,}05$ l N_2.

2. Cît alcool etilic este necesar pentru ca 5 l apă de radiator să-și coboare temperatura de înghețare la −8°C ? Constanta crioscopică a apei este 1,86 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare. $\Delta T_{cr} = K_{cr} c_2$; $c_2 = 8/1{,}86 = 4{,}301$ mol alcool etilic/1000 g apă ; $m_2 = 4{,}301 \times 46 \times 5 = 989{,}247$ g alcool etilic.

3. O soluție care conține 6,90 g glicerină în 300 ml apă înghează la −0,46°C. Calculați masa molară a glicerinei.

Rezolvare. $M_2 = (1000\ K_{cr}\ m_2)/(m_1 \Delta T_{cr}) = 93$ $g \cdot mol^{-1}$.

4. Calculaţi constanta crioscopică a camforului, dacă temperatura de solidificare a unei soluţii care conţine 0,206 g naftalină ($C_{10}H_8$) în 5 g camfor este cu 13 K mai mică decît cea a camforului pur.

Rezolvare. $K_{cr} = (\Delta T_{cr} M_2 m_1)/(1000\ m_2) = 40{,}38\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. 8 g substanţă nevolatilă necunoscută se dizolvă în 80 g benzen (C_6H_6). Prin soluţie trece un curent de aer care se saturează cu vapori de benzen ; masa soluţiei scade cu 0,964 g. Acelaşi volum de aer trecut prin benzen pur, la aceeaşi temperatură, determină o pierdere de masă de 1,0184 g. Determinaţi masa molară a substanţei dizolvate.

Rezolvare. Scăderea masei soluţiei este proporţională cu presiunea de vapori : $(n_1/n_2)_l = (x_1/x_2)_v$; $n_1 = 80/78 = 1{,}0256$ mol benzen ; $n_2 = 8/M_2$ mol solvat ; $x_1 = 0{,}964/1{,}0184 = 0{,}9466$; $x_2 = 0{,}0534$; $M_2 = 138{,}27\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. Să se determine temperatura de topire a Fe cu un conţinut de 0,8% S. Temperatura de topire a Fe pur este 1530°C, iar căldura sa latentă de topire 3,56 $\text{kcal} \cdot \text{atg}^{-1}$.

Rezolvare. $K_{cr} = (RT_c^2)/(1000\ L_t) = 101{,}6\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$c_2 = 0{,}8 \times 1000/(32 \times 99{,}2) = 0{,}252\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\Delta T_{cr} = 25{,}4$ K ;

$\Delta T_{cr} = T_c - T_1'$; $T_1' = 1777{,}6$ K (sau 1504,6°C).

7. Un aliaj format din 8% Ag şi 92% Cu începe să cristalizeze la 1023°C. Calculaţi căldura latentă de topire a Cu, dacă temperatura de topire a Cu pur este 1084°C. Consideraţi aliajul ca o soluţie care respectă legea lui Raoult.

Rezolvare. $K_{cr} = \Delta T_{cr}/c_2 = (RT_c^2)/(1000\ L_t)$;

$L_t = (m_2 R T_c^2)/(\Delta T_{cr} m_1 M_2) = 48{,}38\ \text{cal} \cdot \text{g}^{-1} = 3{,}072\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. O soluţie antigel conţine 40% glicerină (% masă) în apă. Presupunînd că soluţia este ideală, calculaţi :

1) presiunea de vapori a apei deasupra soluţiei la 35°C ;
2) temperatura de solidificare a soluţiei ;
3) temperatura de fierbere a soluţiei ;
4) presiunea sa osmotică la 35°C.

Se cunosc : densitatea soluţiei, $\rho_{sol} = 1{,}099\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; presiunea de vapori a apei la 35°C, $p_1^0 = 42{,}2$ mm Hg ; masa molară a glicerinei, $M_2 = 92\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; constanta ebulioscopică a apei, $K_{eb} = 0{,}513\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; constanta crioscopică a apei, $K_{cr} = 1{,}86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rezolvare. 1) $p_1 = p_1^0 x_1 = 42{,}2 \dfrac{60/18}{60/18 + 40/92} = 37{,}33$ mm Hg.

2) $\Delta T_{cr} = K_{cr}(1000\ m_2)/(M_2 m_1) = 13{,}4$ K ; $t_1' = -13{,}4$°C.

3) $\Delta T_{eb} = K_{eb}(1000\ m_2)/(M_2 m_1) = 3{,}7$ K ; $t_1 = 103{,}7$°C.

4) $\pi = c_2 RT = (40/92)\ (1{,}099 \times 1000)/100 \times 0{,}082 \times 308 =$
$= 120{,}68$ atm.

9. O soluție apoasă de uree are, la 20°C, presiunea osmotică $\pi = 38$ atm. Densitatea soluției este $\rho_{sol} = 1{,}08\ g \cdot cm^{-3}$. Calculați concentrația soluției în % masă și în % molare. Determinați temperatura de solidificare a soluției, precum și presiunea sa de vapori la 20°C. Presiunea de vapori a apei la 20°C este 17,535 mm Hg, iar constanta crioscopică a apei este $1{,}86\ K \cdot kg \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare. $\pi = c_2 RT$; $c_2 = 1{,}5816$ mol/1000 ml soluție; $c_2\% = 1{,}5816 \times 60 \times 100/1080 = 8{,}786$ g uree/100 g soluție; $x_2 = 1{,}5816/(1{,}5816 + 985{,}104/18) = 0{,}028$; $x_1 = 0{,}972$. Deci, concentrația % masă a soluției este 8,786 %; concentrația în % molare este 2,80 %.

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot c_2 = 2{,}94\ K;\ t_1' = -2{,}94°C.$$

$\Delta p = p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$; $p_1 = 17{,}044$ mm Hg sau $p_1 = p_1^0 x_1 = 17{,}044$ mm Hg.

10. O soluție de apă oxigenată are, la 20°C, presiunea de vapori de 15,88 mm Hg. Câți l O_2 (*c.n.*) se obțin din 100 g soluție, dacă presiunea de vapori a apei pure la 20°C este 17,54 mm Hg?

Rezolvare. $\Delta p = p_1^0 (m_2 M_1)/(m_1 M_2)$; $m_2 = 15{,}16$ g.

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$; $V_{O_2} = (15{,}16 \times 22{,}4)/(2 \times 34) = 4{,}99$ l.

11. Solubilitatea cloroformului ($CHCl_3$) în apă depinde de presiunea sa parțială. Pentru 25°C se cunosc :

p_{CH_3Cl} (mm Hg)	303	670	936
c_{CH_3Cl} ($mol \cdot l^{-1}$)	0,0423	0,0938	0,131

Calculați coeficientul de absorbție al $CHCl_3$ în apă la 25°C și solubilitatea sa la aceeași temperatură, la presiunea totală de 1 atm. Presiunea de vapori a apei la 25°C este 23,76 mm Hg.

Rezolvare. Folosim legea lui Henry sub forma : $c_2 = kp_2$; $k = 0{,}0423/303 = 1{,}396 \times 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot (mm\ Hg)^{-1}$; $k = 0{,}0938/670 = 1{,}40 \times 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot (mm\ Hg)^{-1}$; $k = 0{,}131/936 = 1{,}40 \times 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot (mm\ Hg)^{-1}$. Deci, valoarea medie a coeficientului de absorbție este : $\bar{k} = 1{,}398 \times 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} \cdot (mm\ Hg)^{-1}$.

Conform legii lui Dalton : $P = \Sigma p_i$; $760 = p_1 + p_2$; $p_1 = p_1^0 x_1$; $p_1 \cong p_1^0 = 23{,}76$ mm Hg ($x_1 = 1$ pentru soluții foarte diluate); $p_2 = 736{,}24$ mm Hg $\rightarrow c_2 = kp_2 = 0{,}1029\ mol \cdot l^{-1}$.

12. O soluție etanolică conține 2,5 % anilină ($C_6H_5NH_2$) și 3 % nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) (% masă). Să se calculeze temperatura de fierbere și temperatura de solidificare a soluției. Pentru alcoolul etilic se cunosc : temperatura de fierbere 78,3°C, temperatura de solidificare −114,15°C, căldura latentă de vaporizare 9,56 $kcal \cdot mol^{-1}$ și căldura latentă de topire 1,105 $kcal \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare. $K_{eb} = (RT_f^2)/(1000\ L_v) = 1{,}18\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; dar $\Delta T_{eb} = K_{eb}\ (1000/m_1)\ (m_2/M_2 + m_3/M_3)$, deoarece în soluție există două substanțe dizolvate, fiecare contribuind la urcarea temperaturii de fierbere a soluției; $M_2\,(C_6H_5NH_2) = 93\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_3(C_6H_5NO_2) = 123\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta T_{eb} = 0{,}64\ \text{K}$; $t_1 = 78{,}94°\text{C}$.

Similar, pentru solidificare: $K_{cr} = (RT_c^2)/(1000\ L_t) = 2{,}087\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta T_{cr} = K_{cr}\ (1000/m_1)(m_2/M_2 + m_3/M_3) = 1{,}13\ \text{K}$; $t_1' = -115{,}28°\text{C}$.

13. În ce raport se află una față de cealaltă cantitățile (g) de benzen și toluen, conținute în volume egale de soluții, care, la o anumită temperatură, au aceeași presiune osmotică (sînt izotonice)?

Rezolvare. $\pi_1 = c_1RT$ și $\pi_2 = c_2RT$, indicii reprezentînd, în acest caz, cele două soluții; $\pi_1 = \pi_2$; $c_1 = c_2 \rightarrow m_1/m_2 = M_1/M_2 = 78/92$; deci: $m_b : m_t = 39 : 46$ sau $m_b : m_t = 1 : 1{,}179$ sau $m_b : m_t = 0{,}847 : 1$.

6.2. Echilibre în soluții de electroliți

Din cauza disocierii, pentru electroliți se înregistrează abateri ale valorilor proprietăților coligative față de cele ale soluțiilor de neelectroliți. Aceste abateri sînt redate de *coeficientul izotonic* sau *factorul lui van't Hoff*:

$$i = \frac{(\Delta T_{eb})_{exp}}{(\Delta T_{eb})_{calc}} = \frac{(\Delta T_{cr})_{exp}}{(\Delta T_{cr})_{calc}} = \frac{\pi_{exp}}{\pi_{calc}} = \frac{\Delta p_{exp}}{\Delta p_{calc}} \qquad (6.11)$$

$i = \dfrac{\text{numărul total de particule din soluție (molecule + ioni)}}{\text{numărul de particule dizolvate}}$ și

$$i = \alpha(n - 1) + 1, \qquad (6.12),$$

unde α este gradul de disociere al electrolitului, iar n reprezintă numărul de ioni în care disociază solvatul; la diluție foarte mare $i = n$ (număr întreg).

Dacă în soluție are loc o asociere de tipul $n\text{A} \rightleftharpoons (\text{A})_n$, atunci:

$$i = 1 - \alpha + \alpha/n \qquad (6.13).$$

Pentru soluții reale (concentrate), abaterea de la idealitate este dată de *coeficientul osmotic*:

$$g = i/n\ (g < 1) \qquad (6.14),$$

care reprezintă, deci, fracțiunea din cantitatea totală de solvat care există în soluție ca ioni și alte particule și care produce scăderea presiunii de vapori, urcarea temperaturii de fierbere și coborîrea tem-

peraturii de solidificare, precum și creșterea presiunii osmotice a soluției.

În cadrul *teoriei clasice a disociației electrolitice în soluții apoase* (*Arrhenius*), soluțiile de electroliți sînt caracterizate prin *gradul de disociere* (α) și *prin constanta de disociere* (K_d):

$$\alpha = \frac{\text{număr molecule disociate în ioni}}{\text{număr total molecule dizolvate}}\ ;\ 0 < \alpha \leqslant 1 \qquad (6.15)$$

Pentru electroliți tari $\alpha \to 1$, pentru electroliți slabi $\alpha \ll 1$.

Pentru un electrolit binar slab, conform *legii diluției a lui Ostwald*:

$$K_d = \alpha^2 c/(1 - \alpha) \text{ sau } K_d = \alpha^2/((1 - \alpha)V) \qquad (6.16)$$

unde V reprezintă diluția $(1/c)$. K_d nu depinde de concentrația, ci de natura electrolitului. Pentru

$$\alpha \ll 1,\ K_d \cong \alpha^2 c \qquad (6.17)$$

Conform teoriei protolitice a acizilor și bazelor (Brönsted), care extinde definiția clasică, acid este substanța care cedează H^+, bază-substanța care acceptă H^+, iar echilibrul acid-bază este redat de ecuația:

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2 \qquad (6.18)$$

unde A_1, B_1 și A_2, B_2 sînt perechi acid-bază conjugate.

Limitîndu-ne la soluții apoase diluate de acizi și baze, pentru disocierea unui acid în apă $HA + H_2O \rightleftharpoons (H_3O)^+ + A^-$, constanta de echilibru (disociere) aparentă va fi:

$$K_d = ((c_{(H_3O)+} \times c_{A-})/(c_{AH} \times c_{H_2O}))_{ech} \qquad (6.19),$$

iar constanta de aciditate care caracterizează tăria soluției apoase de acid va fi:

$$K_a = K_d \times c_{H_2O} = (c_{H+} \times c_{A-}/c_{AH})_{ech} \qquad (6.20)$$

Similar, pentru soluții de baze: $BOH + H_2O \rightleftharpoons (BOH_2)^+ + (OH)^-$,

$$K_d = ((c_{(BOH_2)+} \times c_{(OH)-})/(c_{BOH} \times c_{H_2O}))_{ech} \qquad (6.21)$$

$$K_b = K_d \times c_{H_2O} = ((c_{(BOH_2)+} \times c_{(OH)-})/c_{BOH})_{ech} \qquad (6.22)$$

Constantele de aciditate și bazicitate se găsesc tabelate.

Dependența de temperatură a constantei de disociere urmează *legea lui van't Hoff*: $\lg (K_2/K_1) = (-\Delta H/4{,}576)/(1/T_2 - 1/T_1)$ (6.23), ΔH fiind căldura de disociere ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Considerînd autoionizarea apei: $2H_2O \rightleftharpoons (H_3O)^+ + (OH)^-$ (6.24), constanta de disociere (sau de autoprotoliză) a apei este:

$$K_a = c_{(H_3O)+} \times c_{(OH)-}/c^2_{H_2O} \qquad (6.25)$$

Se obișnuiește să se exprime constanta, în acest caz, *ca produs ionic al apei* :

$$K_w = c_{(H_3O)+} \times c_{(OH)-} \qquad (6.26)$$

Pentru 25°C, $K_w = 10^{-14}$. Pentru o soluție neutră $c_{(H_3O)+} = c_{(OH)-} = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}$ iong $\cdot$ l^{-1} (la 25°C).

Convențional, $pH = -\lg c_{(H_3O)+}$ și $pOH = -\lg c_{(OH)-}$ (6.27)

Deci, pentru 25°C, $pH \in (0, 14)$ și $pK_w = pH + pOH = 14$.

Pentru soluții cu caracter acid $pH < 7$, pentru soluții cu caracter bazic $pH > 7$.

Pentru soluții de acizi tari : $pH = -\lg c_{acid}$ (6.28)

Tabelul 6.1

Tabel de calcul pentru
pH și c_{H+} ; pOH și c_{OH-} ; pK și $K^{*)}$

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813
1	0,794	0,776	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646
2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,537	0,525	0,513
3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407
4	0,398	0,389	**0,380**	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324
5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	**0,263**	0,257
6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,209	0,204
7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	**0,174**	0,170	0,166	0,162
8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129
9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	**0,102**

Modul de folosire a tabelului :

ex. 1
- dacă $c_{H+} = 0,380 \times 10^{-3} \Rightarrow pH = 3,42$
- dacă $c_{H+} = 0,174 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = 5,76$
- dacă $c_{H+} = 3,8 \times 10^{-5} = 0,380 \times 10^{-4} \Rightarrow pH = 4,42$
- dacă $c_{H+} = 17,4 \times 10^{-8} = 0,174 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 6,76$

ex. 2
- dacă $pH = 3,58 \Rightarrow c_{H+} = 0,263 \times 10^{-3} = 2,63 \times 10^{-4}$
- dacă $pH = 8,99 \Rightarrow c_{H+} = 0,102 \times 10^{-8} = 1,02 \times 10^{-9}$

(similar pentru celelalte perechi de mărimi)

*) $pH = -\lg c_{H+}$; $pOH = -\lg c_{OH-}$; $pK = -\lg K$

Pentru soluții de baze tari, $pH = pK_w + \lg c_{bază}$ (6.29)

Pentru soluții de acizi slabi : $pH = 1/2\ pK_a - 1/2 \lg c_{acid}$ (6.30)

Pentru soluții de baze slabe : $pH = pK_w - 1/2\ pK_b + 1/2 \lg c_{bază}$ (6.31)

Pentru o soluție a unei sări provenite dintr-un acid slab și o bază tare:

$$pH = 1/2\ (pK_w + pK_a + \lg c_{sare}) \qquad (6.32)$$

Pentru o soluție a unei sări provenite dintr-un acid tare și o bază slabă:

$$pH = 1/2\ (pK_w - pK_b - 1/2 \lg c_{sare}) \qquad (6.33)$$

Pentru o soluție a unei sări provenite dintr-un acid slab și o bază slabă:

$$pH = 1/2\ (pK_w + pK_a - pK_b) \qquad (6.34)$$

În relațiile de mai sus: $pK_w = -\lg K_w$; $pK_a = -\lg K_a$; $pK_b = -\lg K_b$.

Soluțiile tampon au proprietatea de a-și păstra aproape constantă valoarea pH la adăugarea unor cantități mici de acid tare sau bază tare.

Problemele de echilibru ionic necesită rezolvarea unor sisteme de ecuații simultane cuprinzînd constante de echilibru, condiții de electroneutralitate a soluției și de conservare a masei substanțelor din soluție. Pentru simplificarea calculelor numerice la rezolvarea ecuațiilor de ordin > 2 se introduc aproximații.

Pentru a ține seama de forțele de interacțiune care apar în soluțiile reale și care determină abaterile de la starea ideală, se folosește conceptul de *activitate termodinamică* (a). Este o mărime de natura unei concentrații, care, introdusă în relațiile stabilite pentru soluțiile ideale, le face să devină valabile și pentru soluții reale. Coeficientul de activitate este:

$$\gamma = a/c \qquad (6.35)$$

Pentru comportare ideală $a = c$ și $\gamma = 1$.

Deci, pentru soluții reale, constanta termodinamică de aciditate va fi: $K_a = a_{(H_3O)+} \times a_{A-}/a_{AH}$; $pH = -\lg a_{(H_3O)+}$ *ș.a.m.d.*

În cazul folosirii activității termodinamice, trebuie indicată starea de referință. Pentru soluții binare de lichide total miscibile, în convenția simetrică, starea standard corespunzătoare activității egale cu unitatea, este starea de component pur (pentru $c_1 = 1$, $a_1 = 1$, $\gamma_1 = 1$ sau $\lim\limits_{c_1 \to 1} \gamma_1 = \lim\limits_{c_1 \to 1} (a_1/c_1) = 1$ și pentru $c_2 = 1$, $a_2 = 1$, $\gamma_2 = 1$ sau $\lim\limits_{c_2 \to 1} \gamma_2 = \lim\limits_{c_2 \to 1} (a_2/c_2) = 1$).

Pentru soluții diluate, în convenția asimetrică, pentru dizolvant (1) starea standard este starea de solvent pur; pentru substanța dizolvată starea de referință este starea de diluție infinită ($c_2 \to 0$), iar starea standard este o stare ipotetică în care dizolvatul pur ($c_2 = 1$) are proprietățile pe care le-ar avea într-o soluție de diluție infinită în solventul (1) (pentru $c_2 \to 0$, $a_2 = c_2$; $\gamma_2 = 1$ sau $\lim\limits_{c_2 \to 0} \gamma_2 = 1$).

Exemple de calcul

14. Calculaţi presiunea osmotică a unei soluţii apoase de NaCl 0,16 *M* la 37°C, presupunînd că în soluţie NaCl este 95 % disociată.

Rezolvare. $\pi = ic_2RT$; $i = \alpha(n-1)+1 = 1{,}95$;
$\pi = 1{,}95 \times 0{,}16 \times 0{,}082 \times 310 = 7{,}93$ atm.

15. Temperatura de solidificare a unei soluţii care conţine 0,488 g acid benzoic în 40 g benzen este 5,232°C, iar pentru benzenul pur este 5,478°C. Calculaţi masa molară a acidului benzoic (C_6H_5COOH) în această soluţie. Constanta crioscopică a benzenului este 4,90 K · · kg · mol^{-1}.

Rezolvare. $(\Delta T_{cr})_{exp} = i\,(\Delta T_{cr})_{calc}$; $(\Delta T_{cr})_{exp} = 0{,}246$ K; $(\Delta T_{cr})_{calc} = 0{,}49$ K (cu $M_2 = 122$ g · mol^{-1}); deci $i = 0{,}5$ şi $i = 1 - \alpha + \alpha/n$. Din $(\Delta T_{cr})_{exp} = K_{cr}c_2 \Rightarrow (M_2)_{aparent} = 243$ g · mol^{-1}.

Rezultă $n = 2$ şi $\alpha = 1$. În soluţia benzenică, acidul benzoic se găseşte în întregime ca dimer $(C_6H_5COOH)_2$ ($\alpha = 1 = 100$ % este gradul de asociere la molecule duble, $n = 2$).

16. La ce temperatură se va solidifica apa de mare care conţine 5 g săruri la 100 g apă? Compoziţia sărurilor este: 75 % NaCl, 13 % $MgCl_2$, 7 % $MgSO_4$, 5 % $CaSO_4$ (% masă). Coeficientul osmotic pentru toate sărurile este $g = 0{,}89$. Constanta crioscopică a apei este 1,86 K · · kg · mol^{-1}.

Rezolvare. În 100 g apă se găsesc 5 g săruri dintre care: 3,75 g NaCl(2), 0,65 g $MgCl_2$(3), 0,35 g $MgSO_4$ (4), 0,25 g $CaSO_4$ (5). $(\Delta T_{cr})_{exp} = \Sigma(i(\Delta T_{cr})_{calc}) = K_{cr}(1000/m_1)\left(\sum_{j=2}^{j=5} i_j m_j/M_j\right)$. Cu valorile: $i_2 = 1{,}78$; $m_2 = 3{,}75$ g; $M_2 = 58{,}5$ g · mol^{-1}; $i_3 = 2{,}67$; $m_2 = 0{,}65$ g; $M_3 = 95$ g · mol^{-1}; $i_4 = 1{,}78$; $m_4 = 0{,}35$ g; $M_4 = 120$ g · mol^{-1}; $i_5 = 1{,}78$; $m_5 = 0{,}25$ g; $M_5 = 136$ g · mol^{-1}; $m_1 = 95$ g, rezultă: $(\Delta T_{cr})_{exp} = -2{,}754$ K. Apa de mare cu conţinutul dat de săruri va îngheţa la $-2{,}754$°C.

17. Dacă se dizolvă 0,174 g K_2SO_4 în 10 g apă se obţine o soluţie cu temperatura de solidificare de $-0{,}457$°C. Calculaţi factorul van't Hoff şi coeficientul osmotic al soluţiei.

Rezolvare. $g = i/n$; $i = (\Delta T_{cr})_{exp}/(\Delta T_{cr})_{calc}$; $n=3$; $(\Delta T_{cr})_{calc} = = K_{cr}c_2 = 1{,}86 \times 0{,}174 \times 1000/(9{,}826 \times 174) = 0{,}1893$ K; $i = 2{,}4141$; $g = 0{,}8047$.

18. Ce presiune osmotică vor avea următoarele soluţii apoase:
1) 200 ml soluţie cu 0,5 g $NaNO_3$, la 20°C, $g = 0{,}900$;
2) 0,5 l soluţie cu 0,75 g $BaCl_2$, la 27°C, $g = 0{,}852$;
3) 2 l soluţie cu 1,3 g $MgSO_4 \cdot {}_7H_2O$, la 15°C, $g = 0{,}930$.

Rezolvare. $\pi_{exp} = i\pi_{calc} = g\,n\,RT(1000\,m_2)/(M_2V)$, V(ml) fiind volumul soluţiei. Deci π_{exp} = 1) 1,2719 atm; 2) 0,4534 atm; 3) 0,1160 atm.

19. Într-o soluție apoasă de acid formic (HCOOH) 0,5 M cu $\rho_{sol} = 1{,}05\ g \cdot cm^{-3}$, gradul de disociere este $\alpha = 1{,}8\%$ la 30°C. Să se calculeze concentrația procentuală a soluției acidului (% masă), factorul van't Hoff, presiunea osmotică a soluției și temperatura sa de fierbere. Constanta ebulioscopică a apei este $0{,}513\ K \cdot kg \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare. $c\% = (100 \times 0{,}5 \times 46)/1050 = 2{,}1905$ g HCOOH/100 g sol; $i = \alpha(n-1) + 1$; $n = 2$; $i = 1{,}018$; $\pi = ic_2RT = 12{,}647$ atm; $\Delta T_{eb} = K_{eb}(m_2\,1000)/(m_1M_2) = 0{,}2497$ K; $t_1 = 100 + 0{,}2497 \cong$ $\cong 100{,}25$°C.

20. Se amestecă 0,5 l soluție apoasă 1 M acid acetic cu 0,5 l soluție apoasă 1 M acid formic. Să se calculeze gradul de disociere al acizilor pentru cele două soluții inițiale și pentru soluția finală. Se dau constantele de aciditate pentru acidul acetic și acidul formic egale, respectiv, cu $1{,}76 \times 10^{-5}$ și $1{,}77 \times 10^{-4}$.

Rezolvare. $K_a = c\alpha^2/(1-\alpha) \Rightarrow c\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$; se obține pentru acidul acetic $\alpha_1 = 4{,}1865 \times 10^{-3}$, iar pentru acidul formic $\alpha_2 = 1{,}3215 \times 10^{-2}$. Dacă considerăm $\alpha \ll 1$, atunci, conform ecuației simplificate, $\alpha \cong (K_a/c)^{1/2}$ și $\alpha_1 = 4{,}2 \times 10^{-3}$; $\alpha_2 = 1{,}33 \times 10^{-2}$, valori foarte apropiate de valorile exacte. Pentru soluția finală care are concentrația 0,5 M în acid acetic și 0,5 M în acid formic:

$c_{H^+} = 0{,}5\ \alpha_1 + 0{,}5\ \alpha_2$; $c_{(CH_3COO)^-} = 0{,}5\ \alpha_1$; $c_{(HCOO)^-} = 0{,}5\ \alpha_2$;

$c_{CH_3COOH} = 0{,}5\,(1-\alpha_1)$; $c_{HCOOH} = 0{,}5\ (1-\alpha_2)$

$CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COO)^- + H^+$; $HCOOH \rightleftharpoons (HCOO)^- + H^+$

$K_1 = (0{,}5\ \alpha_1 + 0{,}5\ \alpha_2)(0{,}5\ \alpha_1)/(0{,}5(1-\alpha_1))$; $K_2 = (0{,}5\ \alpha_1 + 0{,}5\ \alpha_2)(0{,}5\ \alpha_2)/(0{,}5(1-\alpha_2))$

$K_1/K_2 = \alpha_1(1-\alpha_2)/((1-\alpha_1)\alpha_2)$; $\alpha_1,\ \alpha_2 \ll 1$; $K_1/K_2 \cong \alpha_1/\alpha_2$; $\alpha_1 = \alpha_2 K_1/K_2 = 0{,}0994\ \alpha_2$. Această expresie introdusă în K_1 conduce la: $\alpha_2 = 1{,}795 \times 10^{-2}$; $\alpha_1 = 1{,}784 \times 10^{-3}$.

21. O soluție care conține 0,5 mol $ZnCl_2$ în 500 g apă îngheață la −1,81°C. Densitatea soluției este $1{,}11\ g \cdot cm^{-3}$, iar gradul de disociere al $ZnCl_2$ este 98%. Presiunea de vapori a apei la 20°C este $p_1^0 = 0{,}0231$ atm. Calculați coeficientul mediu de activitate (γ), presiunea osmotică (π) și presiunea de vapori a soluției (p_1) la 20°C.

Rezolvare. $i = (\Delta T_{cr})_{exp}/(\Delta T_{cr})_{calc}$; $(\Delta T_{cr})_{calc} = K_{cr} \times c_2 = 1{,}86$ K; $i = 1{,}81/1{,}86 = 0{,}9731$; $i = 1 + \alpha(\gamma n - 1)$; $n = 3 \Rightarrow \gamma = 0{,}324$; $\pi = i\,c_2\,RT$; $c_2 = (0{,}5 \times 1000 \times 1{,}11)/(500 + 0{,}5 \times 136) =$ $= 0{,}977$ mol $ZnCl_2$/1 l soluție; $\pi = 23{,}23$ atm.
$\Delta p = p_1^0 - p_1 = p_1^0 n_2 i/(n_1 + n_2 i)$; $p_1^0 = 17{,}535$ mm Hg; $n_1 = 500/18 =$ $= 27{,}78$ mol $H_2O \Rightarrow p_1 = 17{,}2332$ mm Hg.

22. Cum variază pH-ul unei soluții apoase de acid acetic $N/10$ ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$), dacă la 1000 ml soluție se adaugă 10 g acetat de sodiu?

Rezolvare. Inițial, pentru soluția de acid acetic:

$CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COO)^- + H^+$; $c_{H+} = c_{(CH_3COO)^-} = x$; $c_{(CH_3COOH)} = 0{,}1 - x$; $1{,}8 \times 10^{-5} = x^2/(0{,}1 - x)$; $x \ll 0{,}1$; $x = 1{,}34 \times 10^{-3}$ $c_{H+} = 1{,}34 \times 10^{-3} = 0{,}134 \times 10^{-2}$ iong $\cdot$ $l^{-1} \Rightarrow pH = 2{,}87$.

După adăugarea de $CH_3COONa \rightarrow (CH_3COO)^- + Na^+$, $K_a = (c_{(CH_3COO)^-} \times c_{H+})/c_{CH_3COOH}$ și $c_{H+} = K_a c_{CH_3COOH}/c_{(CH_3COO)^-}$; $c_{CH_3COOH} = 0{,}1$ mol $\cdot$ l^{-1}; $c_{(CH_3COO)^-} = c_{acetat} = 10$ g/1000 ml $= 0{,}122$ iong $\cdot$ l^{-1}. Se obține $c_{H+} = 0{,}1475 \times 10^{-4}$ iong $\cdot$ l^{-1} și $pH = 4{,}83$; $\Delta pH = +1{,}96$.

pH-ul soluției crește cu 1,96 unități pH, disocierea acidului fiind retrogradată.

23. Disocierea în soluție apoasă, a aminoacidului glicină (acid amino-acetic) decurge conform ecuațiilor chimice:

$$H_3N^+-CH_2-COOH \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COO^- + H^+;\ pK_1 = 2{,}3$$

$$H_3N^+-CH_2-COO^- \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COO^- + H^+;\ pK_2 = 9{,}6.$$

Să se calculeze valoarea pH la care concentrația ionilor pozitivi din soluție este egală cu concentrația ionilor negativi (punct izoelectric).

Rezolvare. Notînd $c_1 = c_{H_3N^+-CH_2COOH} = c_{H_2N-CH_2COO^-} = c_3$ și $c_2 = c_{H_3N^+-CH_2-COO^-}$, se poate scrie: $K_1 = (c_2 \times c_{H+})/c_1$ și $K_2 = (c_3 \times c_{H+})/c_2$; $K_1K_2 = (c_3/c_1)(c_{H+})^2 = (c_{H+})^2$; $c_{H+} = (K_1K_2)^{1/2}$;
$pH = -\lg c_{H+} = -1/2\ (\lg K_1 + \lg K_2) = 1/2\ (pK_1 + pK_2) = 5{,}95$.

24. O soluție apoasă are concentrația 0,006 M în Na_2CO_3 și 0,004 M în $NaHCO_3$. Constantele de aciditate pentru cele două trepte de disociere a H_2CO_3 sînt: $K_1 = 4{,}3 \times 10^{-7}$ și $K_2 = 4{,}7 \times 10^{-11}$. Calculați concentrațiile speciilor ionice și moleculare existente în soluție.

Rezolvare. În soluție au loc următoarele reacții:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + H_2CO_3 \equiv (CO_3)^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2(OH)^- + H_2CO_3$$

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2CO_3 \equiv (HCO_3)^- + H_2O \rightleftharpoons (OH)^- + H_2CO_3;$$

$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons (H_3O)^+ + (HCO_3)^-$; $(HCO_3)^- + H_2O \rightleftharpoons (H_3O)^+ + (CO_3)^{2-}$

Trebuie calculate concentrațiile pentru Na^+, $(OH)^-$, $(H_3O)^+$, $(HCO_3)^-$,

$(CO_3)^{2-}$, H_2CO_3. Se alcătuiește un sistem cu 6 ecuații :

$$\begin{cases} {}_1 = (c_{(H_3O)+} \times c_{(HCO_3)-})/c_{H_2CO_3} & (1) \\ K_2 = (c_{(H_3O)+} \times c_{(CO_3)^{2-}})/c_{(HCO_3)-} & (2) \\ w = c_{(OH)-} \times c_{(H_3O)+} & (3) \\ {}_{Na+} + c_{(H_3O)+} = c_{(OH)-} + c_{(HCO_3)-} + 2c_{(CO_3)^{2-}} \\ \text{ondiția de electroneutralitate)} & (4) \\ {}_{Na_2CO_3} + c_{NaHCO_3} = c_{Na+} \text{ (bilanț de masă)} & (5) \\ c_{Na_2CO_3} + c_{NaHCO_3} = c_{H_2CO_3} + c_{(HCO_3)-} + c_{(CO_3)^{2-}} \text{ (bilanț de masă)} & (6) \end{cases}$$

Folosim următoarele simplificări : acidul carbonic este nedisociat în mare parte și soluția are caracter bazic, deci $c_{(H_3O)+} \ll c_{(OH)-}$ și $c_{H_2CO_3} \ll c_{(HCO_3)-}$, $c_{(CO_3)^{2-}}$

Introducînd valorile numerice date în enunțul problemei se obțin (iong $\cdot$ l^{-1}) : $c_{(OH)-} = 2{,}8 \times 10^{-4}$; $c_{(H_3O)+} = 3{,}55 \times 10^{-11}$; $c_{(CO_3)^{2-}} = 5{,}71 \times 10^{-3}$; $c_{(HCO_3)-} = 4{,}28 \times 10^{-3}$; $c_{Na+} = 1{,}60 \times 10^{-2}$ și $c_{H_2CO_3} = 3{,}48 \times 10^{-7}$ mol $\cdot$ l^{-1}.

6.3. Termochimia soluțiilor

Efectele termice la presiune constantă care însoțesc procesele de dizolvare a substanțelor se numesc *entalpii de dizolvare* sau, obișnuit, *călduri de dizolvare*. Apariția lor se datorește faptului că entalpia soluției nu este strict egală cu suma entalpiilor substanțelor dizolvate și a dizolvantului :

$$\Delta H_{diz} = H_{sol} - (n_1 H_1 + n_2 H_2) \qquad (6.36)$$

La dizolvarea unui solid într-un lichid are loc ruperea rețelei cristaline, fenomen endoterm, și apoi solvatarea (hidratarea — dacă solventul este apa), fenomen exoterm — care stabilește legături noi intermoleculare între solvat și solvent. Efectul termic global al dizolvării este endoterm sau exoterm în funcție de mărimea relativă a efectelor termice ale celor două procese menționate. Valoarea numerică a căldurii de dizolvare depinde de concentrația soluției, natura substanței dizolvate și a dizolvantului, de temperatură.

Căldura integrală de dizolvare sau de amestecare (sau entalpia totală sau integrală de dizolvare) este efectul termic al dizolvării unui mol de substanță pentru formarea unei soluții de o anumită concentrație. Dacă soluția se formează la 25°C și 1 atm din compo-

nenți aflați la 25°C (1 mol substanță în n moli dizolvant), efectul termic este *căldura standard de dizolvare*.

Căldura diferențială de dizolvare este efectul termic care însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate atît de mare de soluție, încît concentrația soluției practic să nu se schimbe.

Pentru soluții foarte diluate (200 ÷ 800 moli dizolvant la 1 mol substanță dizolvată) se determină valoarea maximă a căldurii de dizolvare, numită *căldură de dizolvare la diluție infinită*.

Căldura de diluare este efectul termic care însoțește diluarea soluției care conține 1 mol dizolvat de la o concentrație la alta ; este egală cu diferența căldurilor de dizolvare pentru concentrațiile respective.

Căldura de hidratare este efectul termic care însoțește formarea unui hidrat solid dintr-un mol substanță și n mol apă lichidă, și este egală cu diferența dintre căldura de dizolvare a substanței anhidre și căldura de dizolvare a hidratului. Dacă se cunosc căldurile de formare, căldura de hidratare este egală cu căldura de formare a hidratului minus suma căldurilor de formare pentru substanța anhidră și apa de hidratare.

Căldurile de dizolvare, diluare, solvatare sînt tabelate pentru majoritatea substanțelor anorganice și organice, la diferite temperaturi, în apă sau alți solvenți.

În anumite cazuri sînt indicate și relații de calcul pentru căldurile de dizolvare, în funcție de cantitatea de solvent. De exemplu, căldurile de dizolvare ($cal \cdot mol^{-1}$) pentru un mol acid mineral (HCl, H_2SO_4, HNO_3) în n mol apă la 18°C, se calculează cu relațiile :

$$\text{— pentru HCl : } \Delta H_{diz} = -11980\ n/(n+1) \tag{6.37}$$

$$\text{— pentru } H_2SO_4 : \Delta H_{diz} = -17860\ n/(n+1{,}7983) \tag{6.38}$$

$$\text{— pentru } HNO_3 : \Delta H_{diz} = -8974\ n/(n+1{,}737) \tag{6.39}$$

Pentru o soluție ideală, alegînd ca stare de referință starea de diluție infinită, variația solubilității substanțelor solide în lichide în funcție de temperatură este dată de :

$$\mathrm{d} \ln c/\mathrm{d}T = \Delta H_{diz}/(RT^2) \tag{6.40}$$

Dacă $\Delta H_{diz} > 0$, dizolvarea este endotermă în ansamblu și solubilitatea crește cu temperatura ; pentru $\Delta H_{diz} < 0$, solubilitatea scade cu temperatura.

Prin integrarea relației de mai sus, presupunînd ΔH_{diz} constant se obține :

$$\ln (c_2/c_1) = (\Delta H_{diz}/R)\ (1/T_1 - 1/T_2) \tag{6.41},$$

c_1 și c_2 fiind solubilitățile substanței dizolvate la T_1 și T_2.

Solubilitate înseamnă concentrația soluției saturate, adică concentrația maximă a substanței dizolvate la o anumită temperatură.

Solubilitatea depinde de presiune, temperatură, starea dizolvantului pur. Modificaţia alotropă cea mai stabilă are solubilitatea cea mai mică.

Se poate, deci, calcula căldura de dizolvare ($cal \cdot mol^{-1}$) din variaţia solubilităţii cu temperatura:

$$\Delta H_{diz} = 4{,}576 \; T_1 T_2 (\lg (c_2/c_1))/(T_2 - T_1) \qquad (6.42)$$

Căldura de neutralizare este efectul termic care însoţeşte reacţia dintre un acid şi o bază în cantităţi echivalente. Pentru toţi acizii tari şi bazele tari, total disociaţi în soluţii apoase diluate, căldura de neutralizare este $-13{,}66$ $kcal \cdot mol^{-1}$ la 20°C, reprezentînd căldura de formare a apei din ionii săi, deoarece, de exemplu:

$$HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O \equiv (H^+ + NO_3^-) + (K^+ + OH^-) \rightarrow$$

$$\rightarrow (K^+ + NO_3^-) + H_2O \text{ sau}$$

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \equiv (H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow$$

$$\rightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O \equiv H^+ + OH^- \rightarrow H_2O.$$

Pentru acizii şi bazele slabe, căldura de neutralizare este mai mică decît $-13{,}66$ $kcal \cdot mol^{-1}$, pentru că neutralizarea este incompletă (datorită hidrolizei sării formate) şi pentru că o parte din căldură se consumă pentru disocierea electrolitului slab respectiv.

Exemple de calcul

25. Să se calculeze căldura molară de dizolvare a HCl în apă, dacă la dizolvarea unei anumite cantităţi de acid, la 20°C, în 900 g apă se produce o variaţie de temperatură de 0,77°C. Cantitatea de HCl care se dizolvă s-a determinat prin titrare; la titrare s-au consumat 40 ml soluţie NaOH 1 *N*.

Rezolvare. 40 ml sol NaOH 1 *N* conţin 0,040 echivg NaOH $\Rightarrow$ $\rightarrow$ 0,040 mol HCl = 1,46 g HCl. Cantitatea de căldură preluată de soluţie a fost: $900 \times 0{,}77 \times 1 = 693$ cal, presupunînd capacitatea calorică masică a unei soluţii atît de diluate egală cu 1 $cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

Deci $\Delta H_{diz} = -693/0{,}040 = -17325$ $cal \cdot mol^{-1}$.

26. Solubilitatea zaharozei în 100 g apă este 184,7 g la 5° C, 197 g la 15°C şi 211,4 g la 25°C. Calculaţi căldura molară de dizovare în apă la 15°C.

Rezolvare. $\Delta H_{diz} = 4{,}576 \; T_1 T_2 (\lg (c_2/c_1))/(T_2 - T_1)$; între 5—15°C se obţine $\Delta H_{diz} = 1{,}026$ $kcal \cdot mol^{-1}$; între 15—25°C: $\Delta H_{diz} = 1{,}201$ $kcal \cdot mol^{-1}$; valoarea medie, reprezentînd căldura molară de dizolvare la 15°C, este 1,1135 $kcal \cdot mol^{-1}$ (valoarea experimentală 0,91 $kcal \cdot mol^{-1}$).

27. Se cunosc următoarele valori pentru căldura de dizolvare a KF în apă, în funcție de concentrația soluției:

c (g KF/100 g H_2O)	32,2222	38,6664	45,1108	51,5552
ΔH_{diz} (kcal · mol^{-1})	−3,878	−3,788	−3,682	−3,554

Să se calculeze căldura diferențială de dizolvare ΔH_{dif} pentru o soluție care conține 1 mol KF la 7 mol H_2O.

Rezolvare.

c(mol KF/100 mol H_2O)	10	12	14	16
ΔH_{diz} (kcal · mol^{-1})	−3,878	−3,788	−3,682	−3,554

$$\Delta H_{diz} = \frac{1}{c}\int_0^c \Delta H_{dif}\, dc\,;\quad \Delta H_{diz} \times c = \int_0^c \Delta H_{dif}\, dc\,;$$

$$\Delta H_{dif} = \frac{\partial}{\partial c}(\Delta H_{diz} \times c)\,;\quad \text{se reprezintă grafic}\quad (\Delta H_{diz} \times c) = f(c)\,;$$

panta dreptei obținute ne dă valoarea ΔH_{dif}. Valorile $(\Delta H_{diz} \times c)$ sînt, în ordinea creșterii lui c: −38,78; −45,46; −51,55; −56,86 kcal/100 mol H_2O. Se obține $\Delta H_{dif} = -3{,}01$ kcal · mol^{-1}.

28. La dizolvarea unui mol Na_2CO_3 în 400 mol apă la 18°C se degajă 5,63 kcal. La dizolvarea unui mol de cristalohidrat $Na_2CO_3 \cdot n\,H_2O$ în 400 mol apă efectul termic este egal cu −2,25; +10,75; +16,39 kcal, respectiv pentru $n = 1; 7; 10$. Calculați căldura de hidratare a Na_2CO_3 pentru a obține cristalohidrații menționați.

Rezolvare. $\Delta H_{hidr} = \Delta H_{diz,anh} - \Delta H_{diz,hidr}$; deci, pentru:

$n = 1$, $\Delta H_{hidr} = -5{,}63 - (-2{,}25) = -3{,}38$ kcal · mol^{-1}

$n = 7$, $\Delta H_{hidr} = -5{,}63 - (+10{,}75) = -16{,}38$ kcal · mol^{-1}

$n = 10$, $\Delta H_{hidr} = -5{,}63 - (+16{,}39) = -22{,}02$ kcal · mol^{-1}

29. Căldura de dizolvare a azotatului de amoniu (NH_4NO_3) în apă este +6,47 kcal · mol^{-1}. Dacă inițial apa are temperatura de 15°C, la ce temperatură va ajunge dacă se dizolvă 30 g NH_4NO_3 în 250 g apă? Capacitatea calorică masică a soluției obținute este 0,9 cal · g^{-1} · (°C)$^{-1}$.

Rezolvare. Cantitatea de căldură cedată de soluție este $6470 \times 30/80 = 2426{,}2$ cal. Deci $\Delta t = \Delta H/(mc) = 2426{,}2/(280 \times 0{,}9) = 9{,}63$°C. Temperatura finală a soluției va fi 5,37°C.

30. Ce temperatură va avea soluția obținută prin amestecarea a 1 mol H_2SO_4 cu 99 mol H_2O, temperatura inițială a ambelor substanțe fiind 20°C? Capacitatea calorică masică a soluției obținute este 0,75 cal · g^{-1} · (°C)$^{-1}$. Se neglijează pierderile de căldură în exterior. La ce temperatură se ajunge dacă dizolvarea se face în

9 mol apă ? Capacitatea calorică masică a ultimei soluţii este 0,87 cal · $\cdot g^{-1} \cdot (°C)^{-1}$. Cea de-a doua soluţie va fierbe ? Se cunosc temperaturile de fierbere pentru soluţiile 35 % H_2SO_4 şi 40 % H_2SO_4 (% masă) egale cu 110°C şi, respectiv, 114°C.

Rezolvare. $\Delta H_{diz} = -17860\ n/(n + 1{,}7983)$, n fiind numărul de moli de apă în care se face dizolvarea. $\Delta H_{diz(99)} = -17{,}541$ kcal şi $\Delta t_{(99)} = 12{,}44°C$, pentru că $m_{sol} = 98 + 99 \times 18 = 1880$ g ; deci : $t_{sol} = 20 + 12{,}44 = 32{,}44°C$.

Pentru a doua soluţie : $\Delta H_{diz(9)} = -14{,}888$ kcal şi $\Delta t_{(9)} = 65{,}81°C$, pentru că $m_{sol} = 98 + 9 \times 18 = 260$ g ; $t_{sol} = 20 + 65{,}81 = 95{,}81°C$; $c\% = 98 \times 100/260 = 37{,}7$ g H_2SO_4/100 g soluţie ; soluţia nu va fierbe.

31. O soluţie apoasă conţine 5 % HNO_3 (% masă). La 100 g din această soluţie se adaugă 75 g soluţie 6,5 % HNO_3 (% masă). Calculaţi concentraţia % masă pentru soluţia finală şi efectul termic al amestecării celor două soluţii.

Rezolvare. Concentraţia soluţiei finale va fi :

$$(5 + 0{,}065 \times 75)\ 100/175 = 5{,}6428\ \%\ HNO_3.$$

Soluţia iniţială conţine HNO_3 : 5 g (0,07936 mol) şi H_2O : 95 g (5,2778 mol). Raport molar $H_2O/HNO_3 = 66{,}5$; $\Delta H_{diz} = -8974\ n/(n + 1{,}737)$; $\Delta H_{diz} = -8745{,}5$ cal.

Soluţia adăugată conţine HNO_3 : $0{,}065 \times 75 = 4{,}875$ g (0,07738 mol) şi H_2O : $0{,}935 \times 75 = 70{,}125$ g (3,8958 mol). Raport molar $H_2O/HNO_3 = 50{,}3$; $\Delta H_{diz} = -8674{,}4$ cal.

Soluţia finală conţine HNO_3 : $0{,}07936 + 0{,}07738 = 0{,}15674$ mol şi H_2O : $5{,}2778 + 3{,}8958 = 9{,}1736$ mol. Raport molar $H_2O/HNO_3 = 58{,}5$; $\Delta H_{diz} = -8715{,}2$ cal.

Efectul termic al amestecării va fi : $-8715{,}2 - ((-8745{,}5) + (-8674{,}4)) = 8704{,}7$ cal.

32. Se dau căldurile de formare în soluţie apoasă (indicînd numărul de moli apă în care se face dizolvarea unui mol de substanţă) pentru HNO_3 (200), NaOH (200), $NaNO_3$ (400) egale, respectiv, cu : −49,19 ; −112,14 ; −106,68 kcal · mol^{-1}. Calculaţi concentraţiile molare ale soluţiilor obţinute. Care va fi căldura de neutralizare a acidului azotic cu hidroxid de sodiu ? Căldura de formare a apei lichide este −68,31 kcal · mol^{-1}. Densităţile tuturor soluţiilor se consideră 1 g · cm^{-3}.

Rezolvare. Pentru soluţia HNO_3 : $c = 1000/(200 \times 18 + 63) = 0{,}2730\ M$; pentru NaOH : $c = 1000/(200 \times 18 + 40) = 0{,}2747\ M$; pentru $NaNO_3$: $c = 1000/(400 \times 18 + 85) = 0{,}1372\ M$.

Reacţia de neutralizare este : $HNO_{3(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$. Conform legii lui Hess :

$$\Delta H = -106{,}68 - 68{,}31 + 49{,}19 + 112{,}14 = -13{,}66\ \text{kcal}.$$

33. Se dau entalpiile de dizolvare în apă pentru $NH_{3(g)}$, $HCl_{(g)}$ $NH_4Cl_{(s)}$ egale cu : $-8{,}35$; $-17{,}627$; $+3{,}818$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Căldura reacției de obținere a $NH_4Cl_{(s)}$ din $NH_{3(g)}$ și $HCl_{(g)}$ este $-41{,}8$ kcal. Calculați căldura de neutralizare dintre soluțiile apoase de amoniac și acid clorhidric.

Rezolvare. Se folosește legea lui Hess, combinînd următoarele ecuații chimice și, corespunzător, efectele lor termice :

$$NH_{3(g)} + aq \rightarrow NH_{3(aq)} ; \qquad \Delta H_1 = -8{,}35 \text{ kcal} ;$$

$$HCl_{(g)} + aq \rightarrow HCl_{(aq)} ; \qquad \Delta H_2 = -17{,}627 \text{ kcal} ;$$

$$NH_4Cl_{(s)} + aq \rightarrow NH_4Cl_{(aq)} ; \qquad \Delta H_3 = 3{,}818 \text{ kcal} ;$$

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)} ; \qquad \Delta H_4 = -41{,}8 \text{ kcal} ;$$

$$HCl_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow NH_4Cl_{(aq)} ; \qquad \Delta H_5 = x \text{ (căldura de neutralizare)}$$

$$\Delta H_5 = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = -12{,}005 \text{ kcal}.$$

6.4. Probleme

1. Coeficientul Bunsen de absorbție al H_2 în apă la 760 mm Hg și 0°C este $\alpha = 0{,}02148$ cm^3 H_2/cm^3 apă, iar la 60°C $\alpha = 0{,}016$ cm^3 H_2/cm^3 apă. Calculați constanta Henry k_H, coeficientul de absorbție Kuenen β și coeficientul de absorbție Raoult γ pentru H_2 la cele două temperaturi. Ce cantitate de hidrogen se degajă dacă 1 m^3 apă este încălzit de la 0°C la 60°C? Se cunoaște $\rho_{apă}$ (0°C) $= 0{,}99987$ și $\rho_{apă}$ (60°C) $= 0{,}98324$ g $\cdot$ cm^{-3}.

R. k_H : $6{,}2111 \times 10^4$ și $7{,}8125 \times 10^4$ atm ; β : 0,0214827 și 0,01627 cm^3/g apă ; γ : $1{,}9 \times 10^{-4}$ și $1{,}4 \times 10^{-4}$ g H_2/100 ml apă ; 5,48 l H_2.

2. În 100 g apă la 20°C, dintr-un amestec de gaze s-au dizolvat 0,0000431 g H_2. Care era presiunea parțială a H_2?

Solubilitatea H_2 la 20°C și 760 mm Hg este 0,01819 cm^3 H_2/cm^3 apă, iar densitatea apei la 20°C este $\rho = 0{,}99823$ g $\cdot$ cm^{-3}.

R. 200,98 mm Hg.

3. Să se determine temperatura de topire a Fe care conține dizolvat 1% B. Temperatura de topire a Fe pur este 1530°C, iar căldura sa latentă de topire $L_t = 3{,}56$ kcal $\cdot$ atg^{-1}.

R. 1436°C.

4. Să se determine căldura latentă de topire a Al, dacă un aliaj conținînd 8% Mg și 92% Al începe să cristalizeze la 591,2°C. Temperatura de topire a Al pur este 658°C.

R. 2,491 kcal $\cdot$ atg^{-1} = 92,25 cal $\cdot$ g^{-1}.

5. Din următoarele date, calculaţi căldurile latente de topire şi vaporizare pentru naftalină şi camfor :

	t_f (°C)	t_e (°C)	K_{eb} (K · kg · mol^{-1})	K_{cr} (K · kg · mol^{-1})
naftalină	217,9	80,42	5,80	6,9
camfor	204,0	178,8	6,09	40,0

R. 4,616 şi 10,590 kcal · mol^{-1} pentru naftalină şi 1,545 şi 11,308 kcal · mol^{-1} pentru camfor.

6. O combinaţie organică conţinînd C, H, O a dat la analiza elementară (combustie) următoarele rezultate : din 0,342 g substanţă s-au obţinut 0,2688 l CO_2 (*c.n.*) şi 0,198 g H_2O. Ştiind că o soluţie 20 % a acestei substanţe în apă fierbe la 100,375°C, determinaţi formula moleculară a substanţei.

R. $C_{12}H_{22}O_{11}$ (zaharoza).

7. Cîte % apă conţine soluţia de acid acetic (CH_3COOH) concentrat care îngheaţă la 16°C ? Temperatura de solidificare a acidului acetic pur este 16,6°C, iar constanta sa crioscopică este $K_{cr} = 3{,}60$ K · kg · mol^{-1}.

R. 0,299 %.

8. Să se calculeze presiunea osmotică pentru o soluţie apoasă de zahăr ($C_{12}H_{22}O_{11}$) care, la 100°C, prezintă o scădere a presiunii de vapori de 1 mm Hg. Densitatea apei la 100°C este 0,957 g · cm^{-3}.

R. 2,235 atm.

9. O soluţie de 0,81 g hidrocarbură C_nH_{2n+2} în 190 g 1,1-dibrometan ($C_2H_4Br_2$) se solidifică la 9,47°C. Temperatura de solidificare a solventului pur este 10°C. Determinaţi n.

R. 7.

10. 1 m^3 dintr-un amestec gazos avînd compoziţia (% vol.) 72 % N_2 (cu 1,19 % Ar), 25 % CO şi 3 % H_2 este trecut printr-un vas cu 2 m^3 apă la 20°C. Să se determine compoziţia gazului (% vol.) la ieşirea din vasul cu apă. Coeficienţii Bunsen de solubilitate a gazelor în apă la 20°C (α) sînt : pentru CO : 0,02319 ; pentru H_2 : 0,01819 ; pentru N_2 : 0,01542 (cu 1,19 % Ar) (în cm^3 gaz/cm^3 apă).

R. 72,302 % N_2 ; 24,702 % CO ; 2,996 % H_2.

11. O anumită antitate de substanţă dizolvată în 200 g benzen coboară temperatura de solidificare a acestuia cu 1,28 K. Aceeaşi cantitate de substanţă în 200 g apă coboară temperatura de îngheţare a apei cu 1,395 K. Dacă substanţa are masa molară normală în benzen (M), dar este total disociată în apă, în cîţi ioni se disociază molecula substanţei în apă ? Constantele crioscopice pentru apă şi benzen sînt 1,86 şi 5,12 K · kg · mol^{-1}.

R. 3.

12. Să se calculeze presiunea osmotică pentru o soluție apoasă de NaOH 0,5 *M* la 35°C, dacă gradul de disociere a NaOH este $\alpha = 85\,\%$.

R. 23,36 atm.

13. Să se calculeze variațiile de entalpie, entropie și entalpie liberă produse la amestecarea a 2 mol benzen cu 1 mol toluen la 25°C.

R. 0; 3,795 cal · K^{-1}; −1131 cal sau 0; 1,265 cal · mol^{-1} · K^{-1}; −377 cal · mol^{-1}.

14. Se barbotează aer la 20°C și 760 mm Hg în apă. Aerul conține 21 % O_2 și 79 % N_2 (% vol.). Ce compoziție (% vol.) are amestecul gazos uscat obținut la încălzire? Solubilitățile O_2 și N_2 în apă la 20°C sînt:

$\alpha_{O_2} = 0{,}03102$, $\alpha_{N_2} = 0{,}01542$ cm^3 gaz/cm^3 apă, iar la 100°C:

$\alpha_{O_2} = 0{,}0172$ și $\alpha_{N_2} = 0{,}0095$ cm^3 gaz/cm^3 apă.

R. 38,29 % O_2; 61,71 % N_2.

15. Dependența de temperatură a solubilității KNO_3 în apă este redată de valorile următoare:

t(°C)	0	10	20	25
s(g/100 g apă)	13,25	21,0	31,50	38,20

Calculați căldura molară de dizolvare a KNO_3 în apă la 18°C.

R. +6,814 kcal · mol^{-1}.

16. Cunoscînd căldura diferențială de dizolvare pentru diferite concentrații ale soluției de KF în apă, să se calculeze (grafic) căldura de dizolvare integrală:

c(mol KF/100 mol H_2O)	0	0,1	0,3	0,5	1	4	10	16	20	24	26	28	30	30,49
$-\Delta H_{dif}$ (kcal/mol KF)	4,24	4,12	4,08	4,06	4,05	3,97	3,48	2,46	1,65	0,94	0,66	0,43	0,23	0,19

Concentrația de saturație este $c_s = 30{,}49$ moli KF/100 moli H_2O.

R. −2,025 kcal · mol^{-1}.

17. O probă de 2,5 g substanță s-a dizolvat în 21,375 g camfor și a produs o coborîre a temperaturii de solidificare a camforului cu 9,5 K. Constanta crioscopică a camforului fiind 40,4 K · kg · mol^{-1}, să se calculeze masa molară a substanței dizolvate.

R. 497,38 g · mol^{-1}.

18. Calculați căldura de hidratare a $MgSO_4$ pentru a obține următorii cristalohidrați: $MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot {}_4H_2O$, $MgSO_4 \cdot {}_6H_2O$ $MgSO_4 \cdot {}_7H_2O$, știind că la dizolvarea unui mol sare anhidră în 400 mol

apă se degajă 20,30 kcal, la dizolvarea cristalohidraților respectivi cu 1, 4 și 7 molecule de apă căldurile de dizolvare (în cantitate foarte mare de apă) sînt: −14; −4,13 și +3,18 kcal · mol^{-1}, iar căldura de hidratare a $MgSO_4 \cdot {}_6H_2O$ la $MgSO_4 \cdot {}_7H_2O$ este + 3,73 kcal · mol^{-1}. Temperatura rămîne constantă (18°C).

R. −6,30; −16,17; −19,75 și −23,48 kcal · mol^{-1}.

19. Pentru a obține un amestec răcitor se dizolvă 30 g NH_4Cl în 100 g apă. Calculați scăderea de temperatură produsă, dacă căldura de dizolvare a NH_4Cl în apă foarte multă este 3,818 kcal · mol^{-1}, iar capacitatea calorică masică a soluției obținute este 0,92 cal · g^{-1} · · (°C)$^{-1}$.

R. 17,9°C.

20. O soluție apoasă de gelatină 0,1 % (% masă) are presiunea osmotică de 20 mm H_2O la 20°C. Calculați masa molară a gelatinei.

R. 12000 g · mol^{-1}.

21. Calculați cantitatea de căldură degajată la dizolvarea a 100 g H_2SO_4 în 300 g H_2O.

R. 16,4097 kcal.

22. Calculați cantitatea de căldură care se degajă la formarea unei soluții apoase ce conține 5 mol apă la 1 mol H_2SO_4, precum și căldura de diluare raportată la 1 mol H_2SO_4 pentru a obține din această soluție o soluție de concentrație 1 mol H_2SO_4/20 mol apă. Se cunoaște căldura de formare a $H_2SO_{4(l)}$ egală cu −189,75 kcal · · mol^{-1}.

R. −176,6 kcal · mol^{-1}; −3251 cal · (mol H_2SO_4)$^{-1}$.

23. La formarea unei soluții de alcool etilic în apă, de concentrație 30 % (% masă), la 17,3°C, se degajă o cantitate de căldură egală cu 9,39 cal/g soluție. La formarea unei soluții 50 % din aceeași substanță și la aceeași temperatură, cantitatea de căldură degajată este 7,06 cal/g soluție. Calculați efectul termic care însoțește obținerea a 300 g soluție, prin amestecarea celor două soluții în raportul de masă 1 :2. Care va fi căldura de diluare de la a doua la prima soluție? Dar căldura de concentrare de la prima la a doua soluție?

R. 1469 cal; −2,33 cal/g soluție; +2,33 cal/g soluție.

24. Se cunosc căldurile de formare la 18°C pentru:

	$CuSO_{4(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$CuSO_4 \cdot {}_5H_2O_{(s)}$
ΔH_f^0 (kcal · mol^{-1})	−184,7	−68,31	−545,34

și căldura de dizolvare a $CuSO_4$ egală cu −15,9 kcal · mol^{-1}. Să se calculeze căldura de hidratare a $CuSO_4$ pentru formarea cristalohidratului $CuSO_4 \cdot {}_5H_2O$ și căldura de dizolvare a $CuSO_4 \cdot {}_5H_2O$ pentru a forma o soluție foarte diluată.

R. −19,09 kcal · mol^{-1}; +3,19 kcal · mol^{-1}.

25. La 150 ml soluție apoasă H_2SO_4 0,05 *M* se adaugă 50 ml soluție apoasă NaOH 0,1 *M*. Să se calculeze *p*H și *p*OH la 25°C.

Considerați că acidul și baza sînt total disociate în soluție.

R. 2,60 ; 11,40.

26. Constanta de aciditate la 25°C, în soluție apoasă pentru acid acetic, electrolit slab, este $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. La ce concentrație a acidului în soluție apoasă gradul de disociere va fi 2% ? Care este *p*H-ul soluției ? Dar dacă electrolitul slab era NH_4OH (cu $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$) care ar fi fost *p*H-ul soluției pentru $\alpha = 2\%$?

R. $8{,}82 \times 10^{-2}$ *M* ; 2,75 ; 11,25.

27. Să se calculeze molaritatea soluției apoase de acid azotos, HNO_2 ($K_a = 5{,}1 \times 10^{-4}$), care, adăugată la o soluție apoasă 0,5 *N* acid acetic, CH_3COOH ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$), nu modifică *p*H-ul soluției.

R. $1{,}76 \times 10^{-2}$ *M*.

28. Să se verifice că legea diluției a lui Ostwald nu este valabilă pentru electroliți tari. Se dau concentrațiile și gradele de disociere pentru doi electroliți tari în soluții apoase :

c(*N*)	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
HCl : α(%)	92,6	94,4	97,2	98,1	99,0
$MgSO_4$: α(%)	44,9	50,6	66,9	74,0	87,3

Să se calculeze coeficienții izotonici pentru toate cele 10 soluți.

R. se obțin valori diferite pentru K_a pentru aceeași substanță și anume :
pentru HCl : 1,158 ; $7{,}95 \times 10^{-1}$; $3{,}37 \times 10^{-1}$; $2{,}53 \times 10^{-1}$; $9{,}80 \times 10^{-2}$; pentru $MgSO_4$: $1{,}83 \times 10^{-2}$; $1{,}29 \times 10^{-2}$; $6{,}76 \times 10^{-3}$; $5{,}26 \times 10^{-3}$; $3{,}00 \times 10^{-3}$. Valorile *i* pentru HCl sînt : 1,926 ; 1,944 ; 1,972 ; 1,981 ; 1,990, iar pentru $MgSO_4$: 1,449 ; 1,506 ; 1,669 ; 1,740 ; 1,873.

29. Se dau patru soluții apoase de acid acetic cu următoarele concentrații : 0,1 *M* ; 0,01 *M* ; 0,005 *M* ; 0,001 *M*, avînd gradele de disociere pentru acidul acetic egale cu : 1,4% ; 4,2%, 6%, 12,4%. Să se calculeze :

1) constantele de aciditate pentru cele patru soluții ; 2) *p*H și *p*OH pentru cele 4 soluții la 25°C ; 3) coeficientul izotonic pentru prima din soluții ; 4) numărul de particule (molecule și ioni) din soluția a doua ; 5) presiunea osmotică a celei de-a treia soluții la 27°C

R. 1) $1{,}98 \times 10^{-5}$; $1{,}82 \times 10^{-5}$; $1{,}91 \times 10^{-5}$; $1{,}75 \times 10^{-5}$; 2) *p*H : :2,853 ; 3,377 ; 3,523 ; 3,907 ; *p*OH : 11,147 ; 10,623 ; 10,477 ; 10,093 ; 3) 1,014 ; 4) $6{,}024 \times 10^{22}$; 5) 0,123 atm.

30. *Se dă o tonă de apă lichidă. Cîtă apă este disociată la* 25°C ?

R. 1,8 *mg*.

31. pK_a pentru acidul acrilic este 4,257 la 25°C. Calculați gradul de disociere și *p*H-ul soluției 5×10^{-2} *M* apoasă, dacă coeficientul de activitate este 1.

R. 3,33% ; 2,78.

14 — c. 860

32. Să se calculeze concentraţiile tuturor speciilor ionice prezente într-o soluţie apoasă 0,03 *M* în CH_3COOH ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) şi 0,01 *M* în NaCN ($K_{a(HCN)} = 10^{-10}$)

R. $c_{(H_3O)+} = 3{,}6 \times 10^{-5}$; $c_{(OH)-} = 2{,}8 \times 10^{-10}$; $c_{(CN)-} = 2{,}8 \times 10^{-3}$;

$$c_{Na+} \cong c_{(CH_3COO)-} = 1 \times 10^{-2} \text{ iong} \cdot l^{-1}.$$

33. Căldura de neutralizare pentru HCl este $-13{,}78$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, iar pentru H_2CO_3 este $-11{,}02$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Dacă în soluţia apoasă care conţine 1 mol HCl şi 1 mol H_2CO_3 se adaugă 1 mol NaOH se degajă 12,8 kcal. Să se determine repartiţia NaOH între cei doi acizi şi să se calculeze căldura de disociere a H_2CO_3, dacă $\alpha = 0{,}15\%$.

R. 0,645 mol NaOH pentru neutralizarea HCl şi 0,355 mol NaOH pentru neutralizarea H_2CO_3 (cu formare de $NaHCO_3$); -2643 cal $\cdot$ mol^{-1}.

34. Să se calculeze solubilitatea în apă a $Ca(OH)_2$, dacă o soluţie saturată are pH = 12,4 la 25°C. $K_b = 3{,}74 \times 10^{-3}$ (la 25°C).

R. 1,089 g $\cdot$ l^{-1}.

35. Pentru o soluţie apoasă de acid acetic 0,08 *N* la 25°C, să se calculeze gradul de disociere a acidului acetic, pH şi pOH ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$). Care va fi pH-ul soluţiei după ce acidul este neutralizat în proporţie de 90% cu o soluţie apoasă NaOH 0,08 *N*?

R. 1,488%; 2,92; 11,08; 5,699.

36. Să se calculeze concentraţiile tuturor speciilor ionice şi moleculare prezente în soluţia apoasă de H_3PO_4 0,1 *M*. Constantele de aciditate pentru disocierea în trepte a H_3PO_4 sînt: $K_1 = 7{,}6 \times 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}$; $K_3 = 4{,}2 \times 10^{-13}$.

R. $c_{H_3PO_4} = 7{,}74 \times 10^{-2}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $c_{(H_3O)+} = 2{,}262 \times 10^{-2}$; $c_{(H_2PO_4)-} = 2{,}256 \times 10^{-2}$; $c_{(HPO_4)^{2-}} = 3{,}738 \times 10^{-5}$ şi $c_{(PO_4)^{3-}} = 3{,}963 \times 10^{-9}$ (în iong $\cdot$ l^{-1}).

37. În radiatorul unui automobil s-au turnat 3 l apă şi 1,2 l alcool. Ca alcool este preferabil să se întrebuinţeze pentru ca automobilul să poată fi lăsat în aer liber fără ca radiatorul să îngheţe pînă la -18°C: alcool etilic ($\rho = 0{,}80625$ kg $\cdot$ l^{-1}), alcool metilic ($\rho = 0{,}81$ kg $\cdot$ l^{-1}), alcool propilic ($\rho = 0{,}819$ kg $\cdot$ l^{-1}) sau glicerină ($\rho = 1{,}2730$ kg $\cdot$ l^{-1})?

R. Alcool metilic.

38. O soluţie apoasă de acid acetic 0,1705 *M* cu $\rho = 1{,}0055$ g $\cdot$ cm^{-3} îngheaţă la $-0{,}312$°C. O soluţie cu 3,054 g acid acetic în 100 g benzen îngheaţă la $+4{,}276$°C. Calculaţi factorul lui van't Hoff în ambele cazuri. Constantele crioscopice pentru apă şi benzen sînt 1,86 şi 5,12 K $\cdot$ kg $\cdot$ mol^{-1}. Explicaţi diferenţa obţinută. Temperatura de topire a benzenului pur este 5,53°C.

R. 0,9896; 0,4811; în benzen, acidul se găseşte ca dimer $(CH_3COOH)_2$.

7. ELECTROCHIMIE

7.1. Conductibilitatea soluţiilor de electroliţi

Rezistenţa unei porţiuni dintr-o soluţie de electrolit se defineşte ca şi pentru un conductor metalic :

$$R = \rho l/s \tag{7.1}$$

iar *conductivitatea sa electrolitică*, măsură a curentului pe care-l poate transporta, este

$$\gamma = 1/\rho = (l/s)\ (1/R) \tag{7.2}$$

Pentru a putea compara, din punct de vedere al conductivităţii, soluţii de electroliţi de diferite concentraţii, se foloseşte *conductivitatea molară* :

$$\Lambda = \gamma/c = \gamma\ V \tag{7.3}$$

($V = 1/c$ fiind volumul de soluţie care conţine 1 mol electrolit) şi *conductivitatea echivalentă* :

$$\Lambda_c = 1000\ \gamma/c \tag{7.4}$$

cu c în echivg $\cdot\ l^{-1}$ (val $\cdot\ l^{-1}$).

În soluţii ideale de electrolit tare Λ nu depinde de concentraţie, dar chiar în soluţii diluate ionii nu se comportă ca în soluţii ideale şi conductivitatea lor depinde de concentraţie.

Pentru electroliţi tari, total disociaţi la orice concentraţie, este valabilă *relaţia* empirică a *lui Kohlrausch*, de variaţie a conductivităţii cu concentraţia pînă la $10^{-2}\ M$:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - kc^{1/2} \text{ sau } \Lambda_c = \Lambda_0 - (A\Lambda_0 + B)c^{1/2} \tag{7.5}$$

unde k, A, B sînt constante caracteristice electrolitului.

Pentru concentraţii mai mari, pînă la $10^{-1}\ M$, este valabilă *legea rădăcinii cubice* :

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - k'c^{1/3} \tag{7.6}$$

Extrapolînd $\Lambda_c = f\ (c^{1/2})$ obţinem Λ_0, *conductivitatea echivalentă la diluţie infinită* ($c = 0$).

Pentru electroliţii slabi, a căror disociere creşte cu diluţia, Arrhenius a arătat că gradul de disociere este :

$$\alpha = \Lambda_c/\Lambda_0 \tag{7.7}$$

Legea diluției a lui Ostwald pentru electroliți binari devine în acest caz :

$$K = c\Lambda_c^2/(\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_c)) \qquad (7.8),$$

relație echivalentă cu $c\Lambda_c = K(\Lambda_0^2/\Lambda_c - \Lambda_0)$; reprezentînd grafic $c\Lambda_c = f(1/\Lambda_c)$, din panta dreptei și din ordonata la origine se determină K. Pentru

$$\alpha \ll 1,\ \Lambda_c^2 = K\Lambda_0^2/c \text{ și } \lg \Lambda_c = 1/2 \lg(K\Lambda_0^2) - 1/2 \lg c \text{ sau } \lg \Lambda_c =$$

$$= const - 1/2 \lg c \qquad (7.9)$$

Dependența de temperatură a conductivității pentru un interval mic de temperatură, este dată de relația :

$$\Lambda_t = \Lambda_{t=0}(1 + at) \qquad (7.10),$$

cu $a \cong 0{,}0164$ pentru acizi tari, 0,0190 pentru baze tari și 0,0220 pentru săruri.

Analog cu coeficientul osmotic al soluțiilor, pentru electroliți tari se definește *coeficientul de conductivitate* f_Λ :

$$\alpha f_\Lambda = \Lambda_c/\Lambda_0;\ \text{pentru } \alpha = 1,\ f_\Lambda = \Lambda_c/\Lambda_0 \qquad (7.11)$$

Fiecare ion dintr-un electrolit contribuie la conductivitatea molară a electrolitului, independent de alți ioni. *Legea independenței de migrație a ionilor a lui Kohlrausch*, valabilă strict la diluție infinită pentru ca interacțiunile ionice să fie minime, este :

$$\Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \qquad (7.12),$$

λ_+^0 și λ_-^0 fiind conductivitățile ionice la diluție infinită.

Pentru apă conductivitatea se determină din :

$$c_{(H_3O)+} = c_{(OH)-} = (K_w)^{1/2} = \gamma/(\lambda^0_{H+} + \lambda^0_{(OH)-}) \qquad (7.13)$$

Exemple de calcul

1. Conductivitatea soluției apoase de acid formic 1 N este $5{,}39 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, iar conductivitatea sa echivalentă la diluție infinită este $362\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Calculați pH-ul soluției.

Rezolvare. $HCOOH \rightleftharpoons (HCOO)^- + H^+$; $c_{H+} = \alpha c$; $\alpha = \Lambda_c/\Lambda_0$; $\Lambda_c = \gamma \cdot 1000/c$; deci $c_{H+} = (1000\ \gamma)/\Lambda_0 = 0{,}1489 \times 10^{-1}$ iong $\cdot\ l^{-1}$ și $p\mathrm{H} = 1{,}83$.

2. Conductivitatea unei soluții apoase saturate de NaCl la 20°C este $0{,}225\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Rezistența celulei de măsurare a conductivității, plină cu această soluție, este 95 Ω. O celulă identică, dar umplută cu soluție apoasă de HCl 5% ($\rho = 1{,}025\ g \cdot cm^{-3}$), are rezistența de 98,5 Ω. Calculați conductivitatea și conductivitatea echivalentă a soluției de HCl.

Rezolvare. Constanta celulei de măsură este $l/s = R\gamma = 21{,}375$ cm^{-1}; conductivitatea soluției HCl va fi : $\gamma = (1/R)\,(l/s) = (1/98{,}5) \times$ $\times 21{,}375 = 0{,}2170\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Concentrația normală a soluției HCl este $c = (50 \times 1000 \times 1{,}025)/(1000 \times 36{,}5) = 1{,}404\ val \cdot l^{-1}$.

Deci $\Lambda_c = 1000\ \gamma/c = 0{,}2170 \times 1000/1{,}404 = 154{,}44\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot$ $\cdot val^{-1}$.

3. Conductivitatea unei soluții apoase de HI 5% ($\rho = 1{,}035$ $g \cdot cm^{-3}$) la 18°C este $0{,}1332\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, coeficientul de conductivitate este $f_\Lambda = 0{,}93$, iar conductivitățile echivalente la diluție infinită pentrn H^+ și I^- sînt 315 și 66,5 $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Calculați gradul de disociere al HI în soluție.

Rezolvare. Normalitatea soluției este $c = (50 \times 1000 \times 1{,}035)/$ $/(1000 \times 128) = 0{,}4043\ val \cdot l^{-1}$; $\alpha = \Lambda_c/(\Lambda_0 f_\Lambda) = (1000\,\gamma)/(c\Lambda_0 f_\Lambda)$; $\Lambda_{0(HI)} = (\lambda_{H+})^\circ + (\lambda_{(OH)-})^\circ = 381{,}5\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Deci $\alpha =$ $= 0{,}9285$.

4. O soluție apoasă a unui acid slab monobazic conține 1,5 g acid/l; acidul are masa molară 74 $g \cdot mol^{-1}$. Dacă conductivitatea molară a soluției este $18{,}5\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, iar conductivitatea sa molară la diluție infinită este $382\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ la 15°C, calculați presiunea osmotică a soluției și constanta de aciditate a acidului slab.

Rezolvare. $c_2 = 1{,}5/74 = 2{,}027 \times 10^{-2}\ val \cdot l^{-1} = 2{,}027 \times 10^{-2} mol \cdot$ $\cdot l^{-1}$; $\alpha = \Lambda_c/\Lambda_0 = 18{,}5/382 = 0{,}04843$; $i = 1 + \alpha(n-1) = 1{,}04843$; $\pi = ic_2RT = 0{,}5019$ atm; $K = c\Lambda_c^2/((\Lambda_0 - \Lambda)\Lambda_0)$; $K = 4{,}99 \times 10^{-5}$.

5. Pentru o soluție apoasă de acid acetic $10^{-3}\ N$, conductivitatea este $41 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ la 25°C. Se cunosc, la aceeași temperatură, conductivitățile echivalente la diluție infinită pentru HCl, KCl și CH_3COOK egale cu 426,16; 149,86 și $114{,}42\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Calculați gradul de disociere a acidului acetic în soluția dată.

Rezolvare. Din $\Lambda_{0(HCl)} = (\lambda_{H+})^0 + (\lambda_{Cl-})^0$ (1), $\Lambda_{0(KCl)} = (\lambda_{K+})^0 +$ $+ (\lambda_{Cl-})^0$ (2) și $\Lambda_{0(CH_3COOK)} = (\lambda_{K+})^0 + (\lambda_{(CH_3COO)-})^0$ (3) rezultă, prin scăderea celei de-a doua relații din suma celorlalte : $\Lambda_{0(CH_3COOH)} =$ $= \Lambda_{0(HCl)} + \Lambda_{0(CH_3COOK)} - \Lambda_{0(KCl)} = 390{,}72\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$; $\Lambda_c =$ $= 1000\,\gamma/c = 41\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$; $\alpha = 41/390{,}72 = 10{,}49\%$.

7.2. Echilibru de electrod. Ecuația lui Nernst. Conversia energiei chimice în energie electrică. Termodinamica reacțiilor din pilele electrochimice

Sistemele heterogene alcătuite din conductori electrici, omogeni, între care se produc schimburi de ioni și electroni se numesc *sisteme electrochimice.*

Pilele galvanice (celule galvanice sau elemente galvanice) sînt lanțuri electrochimice formate din două semielemente unite printr-o

punte de sare sau diafragmă, astfel încît ionii să poată circula între ele. Fiecare semielement este format dintr-un electrolit (soluţie sau topitură) şi un electrod. Electrozii pot fi identici sau diferiţi. Într-o *pilă reversibilă* sensul reacţiei redox care are loc se inversează la o schimbare infinitezimală a diferenţei de potenţial externe aplicate; dacă forţa electromotoare externă este egală şi de semn contrar cu forţa electromotoare a pilei, reacţia nu mai are loc. Pilele reversibile au electrozi reversibili în raport cu cationul sau în raport cu anionul sau electrozi redox.

În 1953 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a hotărît să adopte *convenţia europeană a semnului algebric al potenţialului de electrod* (*semnul potenţialului de electrod din seria potenţialelor de reducere în raport cu electrodul standard de hidrogen*), asociată cu introducerea unor reguli pentru modul de scriere a constituenţilor unui element galvanic, reacţiei totale şi reacţiilor parţiale de electrod. Astfel, se scrie: 1) materialul electrodului negativ al pilei; 2) electrolitul în contact cu el; 3) electrolitul în contact cu celălalt electrod şi 4) materialul electrodului pozitiv al pilei. Electrozii sînt separaţi de electroliţii vecini prin bară simplă, iar două soluţii diferite de electroliţi, printr-o linie dublă sau una întreruptă. Linia dublă indică eliminarea totală a potenţialului de difuziune (potenţial de contact lichid-lichid) sau imposibilitatea precipitării dacă s-ar amesteca cele două soluţii de electroliţi. Se foloseşte în acest scop o punte electrolitică cu KCl sau KNO_3. Linia întreruptă indică existenţa potenţialului de difuziune. Dacă electrodul sau soluţia conţin două sau mai multe substanţe în aceeaşi fază, acestea se separă prin virgule. Prin convenţie, forţa electromotoare (voltajul furnizat de pilă) a pilei este pozitivă, dacă ecuaţia chimică este astfel formulată, încît electronii să circule în circuitul exterior de la stînga la dreapta.

La suprafaţa de contact conductor electronic-electrolit se stabileşte o diferenţă de potenţial numită *potenţial de electrod*.

Potenţialul fiecărui electrod (ε), la o temperatură şi presiune date, depinde de mărimea potenţialului standard (ε°) — constantă specifică fiecărui electrod — şi de activitatea substanţelor care iau parte la reacţia de electrod.

Diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi ai pilei dă *forţa electromotoare* ($f \cdot e \cdot m$) sau voltajul pilei, E:

$$E = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} = \varepsilon_{+} - \varepsilon_{-} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stînga} = \varepsilon_c - \varepsilon_a \quad (7.14)$$

Catodul este electrodul cu potenţial de reducere mai pozitiv; *la catod are loc reacţia de reducere*:

$$Ox_1 + ze^- \rightarrow Red_1 \quad (7.15)$$

Ox_1 şi Red_1 — reprezentînd forma oxidată şi forma redusă a elementului care formează catodul (de exemplu: $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$).

Anodul este electrodul cu potențial de reducere mai negativ; *la anod are loc reacția de oxidare*:

$$\mathrm{Red_2} \rightarrow \mathrm{Ox_2} + ze^- \tag{7.16}$$

(de exemplu: $\mathrm{Zn} \rightarrow \mathrm{Zn^{2+}} + 2e^-$).

Reacția globală obținută prin însumarea celor două semireacții este: $\mathrm{Ox_1} + \mathrm{Red_2} \rightleftharpoons \mathrm{Red_1} + \mathrm{Ox_2}$ (de exemplu:

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu^{2+}} \rightleftharpoons \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{Cu}) \tag{7.17}$$

Valorile numerice pentru potențialele anodului și catodului, precum și pentru forța electromotoare a pilei respectă *ecuația lui Nernst*:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_+^0 + 2{,}303\ RT/(zF)\ \lg \frac{a_{\mathrm{Ox_1}}}{a_{\mathrm{Red_1}}} \tag{7.18}$$

$$\varepsilon_- = \varepsilon_-^0 + 2{,}303\ RT/(zF)\ \lg \frac{a_{\mathrm{Ox_2}}}{a_{\mathrm{Red_2}}} \tag{7.19}$$

$$E = E^\circ + 2{,}303\ RT/(zF)\ \lg \frac{a_{\mathrm{Red_2}} \cdot a_{\mathrm{Ox_1}}}{a_{\mathrm{Ox_2}} \cdot a_{\mathrm{Red_1}}} \tag{7.20}$$

Menționăm că pentru substanțe pure $a = 1$; pentru soluții diluate se folosește molaritatea, iar E° este *f.e.m.* standard pentru activități ale produșilor și reactanților reacției din pilă egale cu 1.

Din valorile *f.e.m.* ale pilelor, măsurate la diferite temperaturi, se pot determina solubilitățile substanțelor, *p*H pentru soluții sau se pot obține date termodinamice pentru reacția din pilă (ΔH, ΔS, ΔG). Marea precizie a măsurătorilor electrice face ca determinarea mărimilor termodinamice prin această metodă să fie mai exactă decît determinarea directă a constantelor de echilibru sau determinarea calorimetrică a entalpiei de reacție.

De asemenea, din date termodinamice se poate calcula *f.e.m.* a unei pile.

Lucrul electric produs de un element galvanic la presiune și temperatură constantă este:

$$W = -\Delta G = zFE \text{ și } \Delta G^\circ = -zFE^\circ = -zF\ (\varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0) \tag{7.21}$$

E nu depinde de coeficienții stoechiometrici ai procesului redox (de echilibru) din pilă, dar G da (prin z).

Pentru $\Delta G < 0$, reacția din pilă are loc spontan.

$$\Delta G^\circ = -4{,}576\ T \lg K(\mathrm{cal \cdot mol^{-1}}) \text{ și} \tag{7.22}$$

$$\text{la } 25^\circ\mathrm{C}: \lg K = 16{,}92\ z\ E^\circ \tag{7.23}$$

Variaţia de entropie pentru reacţia din pilă se poate calcula din coeficientul de temperatură al *f.e.m* :

$$\Delta S = -(\partial \Delta G/\partial T)_p = zF(\partial E/\partial T)_p \qquad (7.24)$$

Variaţia de entalpie pentru reacţia din pilă este :

$$\Delta H = -zFE + z\,FT\ (\partial E/\partial T)_p \qquad (7.25)$$

Potenţialul de electrod standard (cînd toţi constituenţii au $a = 1$) este pozitiv, dacă electrodul este mai pozitiv ca electrodul standard de hidrogen (adică, împreună cu el formează o pilă în care electrodul de lucru este polul pozitiv), şi este negativ, dacă electrodul este mai negativ decît electrodul standard de hidrogen (împreună cu el formează o pilă în care electrodul respectiv este polul negativ).

Conform potenţialului lor standard de reducere, elementele (sau substanţele) se pot aranja într-o serie în ordinea crescătoare a valorilor algebrice (Tab. 7.1). Mărimea potenţialului de electrod

Tabelul 7.1

Potenţiale standard de electrod de reducere, coeficientul lor izoterm şi constanta de echilibru a procesului redox Ox + $e^- \rightleftharpoons$ Red (la 25°C, în soluţii apoase cu activitatea tuturor ionilor a = 1 iong. I^{-1} şi cu p = 1 atm pentru gaze)

Electrod	Reacţia	ε° (V)	K	$(\partial\varepsilon^\circ/\partial T)\times 10^3$ $(V\cdot K^{-1})$
$Li^+|Li$	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	—3,045	$2{,}5\times10^{-51}$	—0,534
$K^+|K$	$K^+ + e^- \rightarrow K$	—2,925	1×10^{-49}	—1,080
$Rb^+|Rb$	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	—2,925	1×10^{-49}	—1,245
$Ba^{2+}|Ba$	$1/2\ Ba^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Ba$	—2,906	2×10^{-49}	—0,395
$Ca^{2+}|Ca$	$1/2\ Ca^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Ca$	—2,866	5×10^{-49}	—0,175
$Na^+|Na$	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	—2,714	$2{,}5\times10^{-46}$	—0,772
$Mg^{2+}|Mg$	$1/2\ Mg^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Mg$	—2,37	5×10^{-40}	+0,103
$Al^{3+}|Al$	$1/3\ Al^{3+} + e^- \rightarrow 1/3\ Al$	—1,66	1×10^{-28}	+0,504
$Zn^{2+}|Zn$	$1/2\ Zn^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Zn$	—0,763	$1{,}53\times10^{-13}$	+0,091
$Cr^{3+}|Cr$	$1/3\ Cr^{3+} + e^- \rightarrow 1/3\ Cr$	—0,744	$2{,}58\times10^{-13}$	+0,468
$Fe^{2+}|Fe$	$1/2\ Fe^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Fe$	—0,440	4×10^{-8}	+0,052
$Cd^{2+}|Cd$	$1/2\ Cd^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Cd$	—0,403	$1{,}75\times10^{-7}$	—0,093
$Co^{2+}|Co$	$1/2\ Co^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Co$	—0,277	$2{,}22\times10^{-5}$	+0,06
$Ni^{2+}|Ni$	$1/2\ Ni^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Ni$	—0,250	$6{,}25\times10^{-5}$	+0,06
$Sn^{2+}|Sn$	$1/2\ Sn^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Sn$	—0,140	$5{,}26\times10^{-3}$	—0,282
$Pb^{2+}|Pb$	$1/2\ Pb^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Pb$	—0,126	$7{,}69\times10^{-3}$	—0,451
$H^+|H_2$, Pt	**$H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ H_2$**	**± 0,0000**	**1**	**+0,0000**
$Cu^{2+}, Cu^+|Pt$	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0,153	$3{,}7\times10^{2}$	+0,073
$Cu^{2+}|Cu$	$1/2\ Cu^{2+} + e^- \rightarrow 1/2\ Cu$	0,337	$6{,}25\times10^{5}$	+0,008
$OH^-|O_{2(g)}$, Pt	$1/4\ O_2 + 1/2\ H_2O + e^- \rightarrow OH^-$	0,401	$6{,}09\times10^{6}$	—0,44
$I^-|I_{2(s)}$, Pt	$1/2\ I_2 + e^- \rightarrow I^-$	0,5355	1×10^{9}	—0,148
$Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771	$9{,}09\times10^{12}$	+1,188
$Cl^-|Cl_{2(g)}$, Pt	$1/2\ Cl_{2(g)} + e^- \rightarrow Cl^-$	1,3595	$6{,}66\times10^{22}$	—1,260
$Pb^{2+}, H^+|PbO_2$, Pt	$1/2\ PbO_2 + 2H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ Pb^{2+} + H_2O$	1,455	$4{,}15\times10^{24}$	—0,238
$Co^{3+}, Co^{2+}|Pt$	$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1,82	1×10^{31}	
$F^-|F_{2(g)}$, Pt	$1/2\ F_{2(g)} + e^- \rightarrow F^-$	2,65	$2{,}5\times10^{43}$	—1,830

standard de reducere este o măsură a tendinței semireacției de a apare în direcția reducerii. Cu cît este mai sus notată semireacția în tabel, cu atît este mai mare tendința formei reduse de a ceda electroni și de a se oxida.

Nu se cunosc și nu se pot determina valori absolute ale potențialelor de electrod. *Convențional s-a ales ca zero potențialul electrodului de hidrogen standard*: Pt, H_2 ($p = 1$ atm)$|H^+$ ($a = 1$). Este format dintr-o placă de platină platinată cufundată în soluție apoasă diluată acidă (H_2SO_4 1 N), prin care se barbotează H_2; are loc reacția:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2\ H_2.$$

$$\varepsilon_{H^+|H_2} = \overset{0}{\varepsilon}_{H_2} + 2{,}303\ RT/(zF)\ \lg\ (a_{H^+}/(p_{H_2})^{1/2}) \qquad (7.26)$$

La 20°C:

$$\varepsilon_{H^+|H_2} = -0{,}058\ pH \qquad (7.27)$$

Pentru măsurători de *f.e.m.* se pot folosi și alți *electrozi de referință*, ca de exemplu: electrodul de calomel, electrodul de chinhidronă. *Electrodul de calomel* este format din: Hg, $Hg_2Cl_{2(s)}|KCl(c)$ și, la 25°C, în funcție de concentrația (c) a soluției apoase de KCl, are valori diferite ale potențialului de electrod. Pentru soluție 0,1 N, 1 N și saturată, valorile sînt: 0,3338; 0,2814; 0,2450 V.

Producerea curentului electric prin reacții chimice se poate realiza în diferite tipuri de pile: pile de concentrație, pile primare, pile secundare (acumulatori), pile de combustie, pile chimice complexe sau duble (cîteva exemple sînt date în tabelul 7.2).

În pilele de concentrație curentul electric apare datorită diferenței de concentrație a electrodului sau electrolitului.

Acumulatorii pot fi aduși în starea lor originală după ce curentul a fost consumat (încărcați), prin aplicarea unui potențial electric între electrozi, inversînd astfel reacția redox.

Pilele de combustie (electrochimică) se caracterizează prin alimentare continuă în specie electroactivă la cei doi electrozi.
La anod: combustibil (H_2, CH_3OH, N_2H_4, NH_3, hidrocarburi) →
→ produși de oxidare ai combustibilului $+ ze^-$
La catod: oxidant (O_2, aer) $+ ze^- \rightarrow$ produși de reducere ai oxidantului.

Eficiența termodinamică teoretică a unei pile de combustie este exprimată prin *randamentul izoterm*:

$$\eta_{iz} = \frac{W_{max}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \qquad (7.28)$$

Dacă notăm $W_{max} = zFE_{max}$ (în condiții reversibile), atunci *randamentul electric al pilei* va fi:

$$\eta_{el} = \frac{W}{\Delta H} = \frac{W}{W_{max}}\,\eta_{iz} = \frac{E}{E_{max}}\,\eta_{iz} = \frac{E}{E_{100\%}} \qquad (7.29)$$

cu

$$E_{100\%} = \frac{E_{max}}{\eta_{t=}} = \frac{-\Delta H}{zF} \qquad (7.30)$$

reprezentînd o valoare teoretică a *f.e.m.* în ipoteza că entalpia de reacție se transformă integral în energie electrică.

Tabelul 7.2

Tipuri de pile electrochimice

Denumirea	Lanțul electrochimic și reacția globală; E(V)
	Pile primare
Pila cu aer	(—) Zn |NaOH 15—20 %|C (+)
Pila Bunsen	$Zn + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$; $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$; 1,3—1,4
Pila Clark standard	(—) Zn |H_2SO_4 10 % + HNO_3|C(+)
Pila Daniell	$Zn + H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O + 2NO_2$: 1,9
Pila Grove	(—) Zn, 10 % — amalgam |$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sol. sat.||Hg_2SO_4|Hg(+)
Pila Lalande-Edison	$Zn + Hg_2^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Hg^{+}$; 1,43
Pila Leclanché	(—) Zn |$ZnSO_4$ 5—10 % sau H_2SO_4 20 %||$CuSO_4$ sol. sat|Cu(+)
Pila Poggendorf	$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ 1,10
Pila Volta	(—) Zn, amalgam |H_2SO_4 10 %||HNO_3 conc|Pt(+)
Pila Weston standard	$Zn + H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O + 2NO_2$: 1,9
	(—) Zn, amalgam |NaOH 15—20 %|CuO|Cu(+)
	$Zn + 2NaOH + CuO \rightarrow Na_2ZnO_2 + Cu + H_2O$; 0,95
	(—) Zn, amalgam |NH_4Cl 10—20 %, MnO_2|C (+)
	$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + Mn_2O_3 +$
	$+ H_2O$; 1,4—1,5
	(—) Zn|10 % $K_2Cr_2O_7$ în H_2SO_4 8—10 %|C(+)
	$3Zn + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3ZnSO_4 + K_2SO_4 +$
	$+ Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$; 2,0
	(—) Zn|H_2SO_4 1 p: H_2O 12 p|Cu(+)
	$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$; 1,0
	(—) Cd, amalgam (10—13 % Cd)|sol. sat. $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
	|Hg_2SO_4|Hg(+)
	$Cd + Hg_2^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + 2Hg$; 1,018
	Acumulatori
Acumulator cu plumb	(—) Pb |H_2SO_4 25—40 %|PbO_2 pe Pb(+)
	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{înc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$; 2,0
Acumulator Ni—Fe	(—) Fe|KOH 20—25 % + LiOH 5 %|Ni_2O_3 + Ni(+)
	$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{înc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$; 1,3
Acumulator Ni—Cd	(—) Cd|KOH 20 % + LiOH 5 %|Ni_2O_3 + Ni(+)
	$Cd + 2Ni(OH)_3 \underset{înc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$; 1,3
Acumulator Ag—Zn	(—) Zn|KOH 40 % + K_2ZnO_2 sol. sat.|Ag_2O_2 pe Ag(+)
	$Ag_2O_2 + 2Zn + 2H_2O \underset{înc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} 2Ag + 2Zn(OH)_2$; 1,5—1,6

Tabelul 7.2 (continuare)

Denumire	Lanțul electrochimic și reacția globală; E(V)
Acumulator cu amalgam alcalin	(−) K, amalgam|KOH 40 %|AgO(+)
	$2\,KHg_2 + 2AgO + H_2O \underset{inc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} 2KOH + 4Hg + Ag_2O$; 2,435
Acumulator Zn—AgO	(−) Zn|K_2ZnO_2 sol. sat.|AgO(+)
	$2AgO + K_2ZnO_2 + H_2O + Zn \underset{inc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} Ag_2O + K_2ZnO_2 +$
	$+ Zn(OH)_2$; 1,864
Acumulator Ni—Zn	(−)Zn|KOH $\rho = 1,3\ g \cdot cm^{-3}$ + LiOH 15 $g \cdot l^{-1}$| NiO(OH)(+)
	$Zn + 2NiO(OH) + H_2O \underset{inc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} ZnO + 2Ni(OH)_2$; 1,6—1,7
	Pile de combustie
$H_2—O_2$ (aer)	(−)H_2(Pt + Rh|C, 0,75 $mg \cdot cm^{-2}$)|H_2SO_4|(C|Pt|C, 1,75 $mg \cdot cm^{-2}$) aer, 70°C(+)
	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$; 1,23
$N_2H_4—O_2$ (aer)	(−)N_2H_4 0,5—3 M, Ni_2B|KOH 5 M|Pt, aer (+)
	$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$; 1,56
$CH_3OH—O_2$ (aer)	(−)CH_3OH 5M, (Ni—Ra—Pt)|KOH 27 %|| (370 g $NaClO_2$ + 270 g KOH)/l apă|(Ni—Ra—Ag) aer, 50°C(+)
	$CH_3OH + 3/2O_2 + 2KOH \rightarrow 3H_2O + K_2CO_3$; 0,92
$C_3H_8—O_2$ (aer)	(−)C_3H_8(Pt, 52 $mg \cdot cm^{-2}$)|HF|(Pt, 52 $mg \cdot cm^{-2}$) aer, 105°C(+)
	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$; 0,6—0,7

Exemple de calcul

6. Pentru celula $Cd|CdCl_2 \cdot {}_{5/2}H_2O$, sol. sat $\|AgCl|Ag$, *f.e.m.* este 0,67533 V la 25°C, iar coeficientul său de temperatură este $-6,5 \times 10^{-4}$ V · K^{-1}. Calculați ΔG, ΔS, ΔH la 25°C pentru reacția din pilă.

Rezolvare. $\begin{cases} \text{la anod } (-): Cd_{(s)} \rightarrow Cd^{2+} + 2e^- \\ \text{la catod } (+): 2AgCl_{(s)} + 2e^- \rightarrow 2Ag_{(s)} + 2Cl^-; \end{cases}$

reacția din pilă este: $Cd_{(s)} + 2AgCl_{(s)} + 5/2\ H_2O \rightarrow 2Ag_{(s)} + CdCl_2 \cdot {}_{5/2}H_2O_{(s)}$.

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -2 \times 23060 \times 0,67533 = -31146 \text{ cal};$$

$$+\Delta S = -(\partial(\Delta G)/\partial T)_p = zF(\partial E/\partial T)_p = 2 \times 23060 \times (-6,5 \times 10^{-4}) =$$

$$= -30 \text{ cal} \cdot K^{-1}$$

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -31146 - 30 \times 298 = -40086$ cal (valoarea experimentală este −39530 cal).

7. Calculați E°, ΔG°, K pentru reacția din pila Daniell-Jacobi: (−) $Zn|Zn^{2+}(1\ M)\|Cu^{2+}(1\ M)|Cu$ (+). Scrieți ecuațiile reacțiilor la electrozi și pentru procesul global. Cum se modifică valoarea *f.e.m.* dacă pila este: (−) $Zn|Zn^{2+}$ (0,1 M)$\|Cu^{2+}$ (0,1 M)|Cu (+)?

Dar dacă este : $(-)\ Zn\,|Zn^{2+}\,(0{,}1\ M)\,\|\ Cu^{2+}\,(1\ M)\,|\,Cu\ (+)$?

Rezolvare. $E^\circ = \varepsilon^0_+ - \varepsilon^0_- = 0{,}337 - (-0{,}763) = 1{,}100$ V la 25°C ;

$$\begin{cases}\text{la anod } (-): Zn \to Zn^{2+} + 2e^- \text{ sau } 1/2\ Zn \to 1/2\ Zn^{2+} + e^- \\ \text{la catod } (+): Cu^{2+} + 2e^- \to Cu \text{ sau } 1/2\ Cu^{2+} + e^- \to 1/2\ Cu\end{cases}$$

Procesul global : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu(1)$ sau $1/2\ Zn + 1/2\ Cu^{2+} \rightleftharpoons 1/2\ Zn^{2+} + 1/2\ Cu$ (2).

$\Delta G^\circ = -zFE^\circ = -2 \times 23060 \times 1{,}100 = -50732$ cal pentru (1) sau $(\Delta G^0)' = -1 \times 23060 \times 1{,}100 = -25366$ cal pentru (2). Este termodinamic spontană reacţia directă, de la stînga la dreapta, lucru dovedit şi de valoarea foarte mare a constantei de echilibru : $\lg K = 16{,}92\, zE^\circ$ (la 25°C) ; $\lg K = 37{,}224$; $K = 1{,}675 \times 10^{37}$ (pentru reacţia (1)) şi $K' = K^{1/2} = 4{,}093 \times 10^{18}$ (pentru reacţia (2)). Pentru $a_{Zn^{2+}} = a_{Cu^{2+}} = 0{,}1$ iong $\cdot\ l^{-1}$, E rămîne neschimbată (1,100 V).

Pentru $a_{Zn^{2+}} = 0{,}1$ iong $\cdot\ l^{-1}$ şi $a_{Cu^{2+}} = 1$ iong $\cdot\ l^{-1}$, E devine :

$$E = E^\circ + (0{,}0591/z)\ \lg (a_{Cu^{2+}}/a_{Zn^{2+}}) = 1{,}12955\ \text{V}.$$

8. Cunoscînd potenţialele standard de reducere pentru următorii ioni la 25°C :

$$Au^+ + e^- \to Au, \qquad \varepsilon^0_1 = 1{,}68\ \text{V} \qquad (1)$$

$$Au^{3+} + 3\,e^- \to Au, \qquad \varepsilon^0_2 = 1{,}50\ \text{V} \qquad (2)$$

$$Fe^{3+} + e^- \to Fe^{2+}, \qquad \varepsilon^0_3 = 0{,}77\ \text{V} \qquad (3)$$

calculaţi K la 25°C pentru $2\ Fe^{2+} + Au^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Au^+$ (4) şi *f.e.m.* standard a unui element galvanic în care ar avea loc acest proces.

Rezolvare. $\Delta G^0_1 = -1 \times 23060 \times 1{,}68 = -38740{,}8$ cal

$\Delta G^0_2 = -3 \times 23060 \times 1{,}50 = -103770$ cal

$\Delta G^0_3 = -1 \times 23060 \times 0{,}77 = -17756{,}2$ cal.

$(4) = -2(3) + (2) - (1) \to \Delta G^0_4 = -2\Delta G^0_3 + \Delta G^0_2 - \Delta G^0_1$

$\Delta G^0_4 = -29516{,}8$ cal ; $\Delta G^0_4 = -zFE^0_4 \Rightarrow E^0_4 = 0{,}64$ V ;

$\lg K = 16{,}92\ z\,E^0_4 = 21{,}6576$; $K = 4{,}546 \times 10^{21}$, ceea ce înseamnă că, practic, se desfăşoară numai reacţia directă : $2Fe^{2+} + Au^{3+} \to 2Fe^{3+} + Au^+$.

9. O pilă galvanică este formată dintr-un electrod de hidrogen şi un electrod normal de calomel cu punte KCl 1 N şi o soluţie cu pH necunoscut. Ştiind că diferenţa de potenţial între electrozi este 0,664 V la 35°C, calculaţi pH-ul soluţiei şi activitatea ionilor de hidrogen din soluţie.

Rezolvare. $(-)$ Pt, $H_2(1\ atm)|H^+\ (pH = x)|KCl(1\ N)|Hg_2Cl_{2(s)}$, $Hg(+)$;

$$\begin{cases}\text{la anod: } \varepsilon_-^0 = (-2{,}303\ RT/F)\ pH = -0{,}06112\ pH.\\ \text{la catod: } \varepsilon_+^0 = 0{,}2814\ V \text{ la } 25^\circ C;\ \text{la altă temperatură:}\end{cases}$$

$\varepsilon_{t,0}^0 = 0{,}2814 - 2{,}75 \times 10^{-4}\ (t-25) - 2{,}5 \times 10^{-6}\ (t-25)^2 - 4 \times 10^{-9}\ (t-25)^3$; deci la $35^\circ C$: $\varepsilon_{t,0}^0 = 0{,}27836\ V \simeq 0{,}278\ V$.

Rezultă: $E^\circ = 0{,}664 = 0{,}278 + 0{,}06112\ pH \Rightarrow pH = 6{,}32$ și $a_{H^+} = 4{,}79 \times 10^{-7}$ iong $\cdot\ l^{-1}$.

10. Un acumulator cu plumb conține 1 l soluție apoasă H_2SO_4 4,5 *N*. La descărcare se consumă o parte din acid pentru reacția: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$. Scrieți reacțiile care au loc la electrozi și pentru procesul global și calculați concentrația finală a acidului după ce acumulatorul a furnizat 10 $A \cdot h$ (se consideră cantitatea de apă din soluție constantă).

Rezolvare.
$$\begin{cases}\text{la catod } (+): PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\ e^- \rightarrow \\ \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O\\ \\ \text{la anod } (-): Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2\ e^-\end{cases}$$

procesul global: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{inc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$

Conform legii lui Faraday (v. cap. 7.3) o cantitate de electricitate de 26,8 $A \cdot h$ echivalează cu 1 val H_2SO_4 consumat; deci, 10 $A \cdot h$ vor corespunde la 0,373 val H_2SO_4 consumat. Concentrația finală a acidului va fi: $4{,}5 - 0{,}373 = 4{,}127\ N$.

11. Ferul poate reduce ionul Zn^{2+}? Va funcționa o pilă cu acești electrozi?

Rezolvare. Pentru ca Fe să reducă Zn^{2+} trebuie să aibă loc reacția: $Fe + Zn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Zn$; pila formată din cei doi electrozi ar fi: $(-)\ Fe|Fe^{2+}||Zn^{2+}|Zn(+)$, iar *f.e.m.* $E^\circ = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 = -0{,}763 - (-0{,}440) = -0{,}323$ V (din tabelul 7.1, $\overset{0}{\varepsilon}_{Fe^{2+}|Fe} = -0{,}440$ V și $\overset{0}{\varepsilon}_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}763$ V); $\Delta G^\circ = -zFE^\circ = 14896$ cal > 0.

Deci Fe nu reduce ionul Zn^{2+}; poate funcționa pila cu polii inversați ($\Delta G < 0$).

12. Să se calculeze *f.e.m.* standard a pilei redox formată din doi electrozi de platină cufundați în soluții Sn^{2+}, Sn^{4+} și, respectiv, Cr^{2+}, Cr^{3+}. Ce puteți spune despre sensul reacției din pilă?

Rezolvare. $(-)\ Pt|Cr^{3+}, Cr^{2+}||Sn^{2+}, Sn^{4+}|Pt(+)$

$$\begin{cases}\text{la anod } (-);\ Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e^-;\ \overset{0}{\varepsilon}_{Cr^{3+}|Cr^{2+}} = -0{,}410\ V\\ \text{la catod } (+):\ Sn^{4+} + 2\ e^- \rightarrow Sn^{2+};\ \overset{0}{\varepsilon}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = +0{,}15\ V\end{cases}$$

procesul total: $2Cr^{2+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + Sn^{2+}$; $E^\circ = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 = 0{,}15 + 0{,}410 = 0{,}56$ V.

$$\lg K = 16{,}91\ \ zE^\circ = 18{,}9392;\ \ K = 8{,}694 \times 10^{18}.$$

Reacția din pilă este total deplasată spre dreapta.

13. Calculați *f.e.m.* pentru o pilă de combustie, funcționînd cu gaz metan și oxigen și eficiența sa termodinamică la 298 și la 900 K. Se cunosc căldurile de formare în stare standard la 298 K pentru $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $CH_{4(g)}$ egale cu $-94{,}05$; $-57{,}79$; $-17{,}89$ kcal $\cdot$ mol^{-1} și entalpiile libere de formare standard la 298 K pentru aceleași substanțe, în aceeași ordine, egale cu : $-94{,}26$; $-54{,}63$; $-12{,}14$ kcal $\cdot$ $\cdot$ mol^{-1}. Variația cu temperatura a capacităților calorice molare (cal $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}) este dată de relațiile :

$$CO_{2(g)} : C_p = 6{,}85 + 8{,}533 \times 10^{-3} T - 2{,}475 \times 10^{-6} T^2 \text{ (între } 273 - 2073 \text{ K)};$$

$$H_2O_{(g)} : C_p = 6{,}89 + 3{,}283 \times 10^{-3} T - 3{,}43 \times 10^{-7} T^2 \text{ (între } 273 - 2073 \text{ K)};$$

$$CH_{4(g)} : C_p = 3{,}422 + 17{,}845 \times 10^{-3} T - 4{,}165 \times 10^{-6} T^2 \text{ între } 273 - 1473 \text{ K});$$

$$O_{2(g)} : C_p = 6{,}13 + 2{,}99 \times 10^{-3} T - 8{,}06 \times 10^{-7} T^2 \text{ (între } 273 - 2073 \text{ K}).$$

Rezolvare. Reacții probabile la electrozi :

$$\begin{cases} \text{la anod } (-): CH_4 \rightarrow C^{4+} + 4H^+ + 8\,e^- \\ \text{la catod } (+): 2O_2 + 8\,e^- \rightarrow 4O^{2-} \end{cases}$$

reacția globală : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$$\Delta H^0_{298} = -94{,}05 + 2(-57{,}79) - (-17{,}89) = -191{,}74 \text{ kcal.}$$

$$\Delta G^0_{298} = -191{,}38 \text{ kcal}; \quad \eta_{iz(298)} = (\Delta G^0_{298} / \Delta H^0_{298}) = 0{,}9981;$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0; \quad E^\circ = 191380/(8 \times 23060) = 1{,}0374 \text{ V.}$$

Pentru 900 K : $\Delta H^0_{900} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{900} \Delta C_p(T)\, dT$;

$$\Delta C_p(T) = 4{,}948 - 8{,}726 \times 10^{-3} T + 2{,}616 \times 10^{-6} T^2; \quad \Delta H^0_{900} = -191295 \text{ cal.}$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - (\Delta a)\, T \ln T - (\Delta b/2)\, T^2 - (\Delta c/6)\, T^3 + IT \text{ (cal)};$$

cu $\Delta H^0_{298} = -191740$ cal și $\Delta G^0_{298} = -191380$ cal la 298 K,

$I = 28{,}14$; deci $\Delta G^0_{900} = -193495$ cal ; $\eta_{iz(900)} = (\Delta G^0_{900} / \Delta H^0_{900}) = 1{,}0115.$

14. Pentru o pilă Weston standard :
(—) Cd(12,5% Cd în amalgam)| $CdSO_4 \cdot {}_{8/3}H_2O$ |$CdSO_4$, sol. sat.| Hg_2SO_4|Hg(+) reacţia globală este : Cd (12,5% Cd în amalgam) + + Hg_2SO_4 + 8/3 $H_2O \rightarrow CdSO_4 \cdot {}_{8/3}H_2O$ + 2Hg, iar *f.e.m.* este $E_{t(°C)} = 1{,}0186 - 3{,}8 \times 10^{-5}\ (t - 20) - 6{,}5 \times 10^{-7}\ (t - 20)^2$. Să se calculeze ΔG şi ΔH pentru reacţia din pilă la 25°C.

Rezolvare. $E_{25°C} = 1{,}0184$ V ; $\Delta G = -\varkappa FE = -2 \times 23060 \times$ $\times 1{,}0184 = -46968$ cal ; $\Delta H = \Delta G + T\varkappa F(\partial E/\partial T)_p$. $(\partial E/\partial T)_p = -3{,}8 \times 10^{-5} - 6{,}5 \times 10^{-7}\ (2t - 40)$; la 25°C : $(\partial E/\partial T)_p = -4{,}45 \times 10^{-5}$ V · K^{-1}. Deci $\Delta H = -47579$ cal.

7.3. Procese de electrod de neechilibru. Conversia energiei electrice în energie chimică. Electroliză. Legile lui Faraday. Tensiune de descompunere

Procesul reversibil de la electrod ($M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-$) devine ireversibil prin aplicarea unei diferenţe mari de potenţial din exterior. Diferenţa între potenţialul de echilibru şi potenţialul de neechilibru este supratensiunea (η).

Prin *electroliză* se înţeleg fenomenele care au loc la trecerea unui curent electric prin soluţia sau topitura unui electrolit (acid, bază, sare) aflat într-o celulă de electroliză :

— transportul substanţei în celula de electroliză spre cei doi electrozi de către anionii şi cationii electrolitului ;

— descărcarea ionilor la electrozi în urma unei reacţii redox (reacţie primară) ; *ca şi la elementele galvanice la catod are loc o reacţie de reducere, la anod — o reacţie de oxidare, dar semnul polilor este inversat : catodul este polul —, anodul este polul + ;*

$$C(-) : M^{z+} + ze^- \rightarrow M ;\ A(+) : Ox^{z-} \rightarrow Ox + ze^- ;$$

— reacţii secundare ale atomilor astfel formaţi la electrozi.

Procesul de electroliză este, în fond, inversul procesului de funcţionare a unui element galvanic.

Electrolizei i se aplică *legile lui Faraday* :

1) cantitatea de substanţă depusă, degajată sau dizolvată la electrod (m) în timpul electrolizei (t) este proporţională cu cantitatea de electricitate care a trecut prin soluţie (Q) ;

2) cantităţile de substanţe depuse, degajate sau dizolvate la electrozi de aceeaşi cantitate de electricitate sînt proporţionale cu echivalenţii chimici (E) ai substanţelor respective.

Matematic, cele două legi se exprimă prin relaţia :

$m = KQ$ cu $Q = It$ şi $K = E/F = A/(\varkappa F)$; deci $m = AI\,t/(\varkappa F)$ (7.31).

K — echivalentul electrochimic al substanței respective ($g \cdot C^{-1}$) — reprezintă cantitatea de substanță (g) depusă de 1 C, iar E — echivalentul chimic ($g \cdot val^{-1}$) reprezintă cantitatea de substanță depusă de 1 F ($96500\ C \cdot val^{-1} = 26{,}8\ A \cdot h \cdot val^{-1}$).

Legea lui Ohm aplicată electrolizei este $I = (E_t - E_d)/R$ (7.32), unde R este rezistența totală a sistemului supus electrolizei (soluție din baie + electrozi + conductori de legătură), E_d este potențialul de descompunere a electrolitului și E_t este voltajul terminal între electrozi.

Potențialul necesar pentru electroliză trebuie să fie cel puțin egal cu *f.e.m.* a elementului galvanic care corespunde reacției inverse :

$$E_t = E_d + IR + \eta \qquad (7.33)$$

unde η este supratensiunea.

Tensiunea minimă teoretic necesară pentru ca electroliza să aibă loc în mod continuu, deci pentru descompunerea unui electrolit, este potențialul sau *tensiunea de descompunere* (pentru anumite condiții date) :

$$E_d = \varepsilon_{anion} - \varepsilon_{cation} = \varepsilon_a - \varepsilon_c = \varepsilon_+ - \varepsilon_- \qquad (7.34)$$

Tensiunea de descompunere a apei pure are valoarea teoretică de ~1,2 V și valoarea reală de ~1,7 V. Diferența se datorește polarizării electrozilor, fenomen secundar care constă în formarea unei pile cu *f.e.m.* opusă celei care produce electroliza. Polarizarea poate fi chimică (datorită degajării de gaz la electrozi) sau de concentrație (datorită variației concentrației în spațiul anodic și catodic).

Dacă soluția supusă electrolizei conține mai multe specii ionice și se efectuează electroliza mărind treptat potențialul aplicat din exterior, fiecare specie se descarcă la electrod cînd se atinge potențialul său de descărcare sau de depunere. La catod se descarcă mai întîi cationii cu potențiale de reducere mai mari (mai pozitive). La anod se descarcă mai întîi anionii cu potențiale de reducere mai joase (mai negative). La densități nu prea mari de curent, potențialele de depunere ale elementelor sînt egale cu potențialele lor normale de electrod.

Potențialele de descompunere pentru mulți acizi și baze în soluții apoase la concentrații 1 M cu electrozi de platină platinată sînt practic egale cu 1,7 V.

La electroliza electroliților topiți sau în soluții (dar cu catod de mercur), pentru elemente cu potențiale de reducere negative mari (grupele I, II, III) se obțin la catod atomii elementelor respective.

La electroliza bazelor, acizilor oxigenați și sărurilor lor în soluții apoase diluate se degajă la anod O_2, iar la catod H_2. Pentru soluții apoase de hidracizi sau săruri ale lor la anod se degajă X_2, la catod H_2.

Din soluții apoase se pot obține prin electroliză metalele aflate după H în seria potențialelor de reducere (Cu, Hg, Ag, Au), iar dintre

metalele care preced H, numai cele cu supratensiune mare (Pb, Ni, Cd, Zn).

La electroliza soluției apoase de $CuSO_4$ cu anod Cu sau a soluției de $AgNO_3$ cu anod Ag, anodul se dizolvă și Cu sau Ag se depun pe catod.

Eficiența curentului folosit la electroliză este:

η_c = cantitatea de curent efectiv necesar electrolizei/cantitatea totală de curent;

$$\eta_c = Q_{cor}/Q_{real} \text{ la } m \text{ constant sau}$$

$$\eta_c = m_{real}/m_{teor} \text{ la } Q \text{ constant} \qquad (7.35)$$

Eficiența tensiunii este dată de:

$$\eta_v = E_d/E_t \qquad (7.36)$$

iar *eficiența energiei electrice* este:

$$\eta_e = W_{teor}/W_{real} = (E_d/E_t)\eta_c = \eta_v \times \eta_c \qquad (7.37)$$

Depunerea electrochimică a metalelor din soluțiile apoase ale compușilor lor stă la baza proceselor hidro- și electrometalurgice: extracția metalelor din minereuri și electrorafinarea lor (Cu, Zr, Ni, Cd, Sn, Pb, Ag, Au, Mn etc.).

Fenomenul de electroliză are aplicații deosebit de importante în practică, pentru obținerea unor substanțe anorganice (H_2 și O_2, metale alcaline, alcalino-pământoase, Al) și organice, pentru obținerea metalelor foarte pure (electroliză cu anod solubil), pentru acoperiri anticorozive sau decorative, pentru lustruirea electrolitică a metalelor, pentru reproducerea electrolitică a pieselor complicate, pentru prelucrarea electrotermică a metalelor, pentru prelucrarea anodo-mecanică a metalelor.

Exemple de calcul

15. O soluție apoasă de $CuSO_4$ 30% ($\rho = 1{,}25\ g \cdot cm^{-3}$) este supusă electrolizei cu electrozi inerți. Ce intensitate trebuie să aibă curentul electric pentru ca în 4 ore să depună la catod tot cuprul aflat într-un litru de soluție, dacă $\eta_c = 92\%$? Scrieți ecuațiile chimice care au loc la electroliză. Calculați echivalentul electrochimic al cuprului.

Rezolvare. Inițial, în soluție disociază $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + (SO_4)^{2-}$ și $2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2(OH)^-$;

$$\begin{cases} \text{la catod } (-): & Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu \\ \text{la anod } (+): & 2(OH)^- - 2\,e^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 \end{cases}$$

final, în soluție: $2H^+ + (SO_4)^{2-} \rightarrow H_2SO_4$

Ecuaţia globală la electroliză: $CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{electroliză} Cu + 1/2O_2 + H_2SO_4$.

În 1 l soluţie 30 % se găsesc $(30/100)\ 1{,}25 \times 1000 = 375$ g $CuSO_4$, deci $(63{,}5 \times 375)/160 = 148{,}82$ g Cu $= m_{teor}$.

$I_{teor} = m_{teor}/(Kt)$; $K = A/(zF) = 63{,}5/(2 \times 96500) = 0{,}329$ mg $\cdot$ C^{-1}

$I_{teor} = 31{,}41$ A; $I_{real} = I_{teor}/\eta_c = 34{,}14$ A.

16. Ce tensiune este aplicată electrozilor pentru a se produce electroliza unei soluţii apoase $ZnSO_4$ 0,5 N la 20°C, dacă intensitatea curentului este 1,8 A şi rezistenţa sistemului de electroliză este 2,2 Ω? Potenţialul anodic este 1,6 V (ε_a).

Rezolvare. $E_t = RI + E_d$; $E_d = \varepsilon_a - \varepsilon_c$; potenţialul catodic se calculează cu relaţia lui Nernst, ştiind că $\varepsilon_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}76$ V: $\varepsilon_c = -0{,}76 + 0{,}029 \lg 0{,}5 = -0{,}7687$ V. Deci, $E_d = 2{,}368$ V şi $E_t = 2{,}2 \times 1{,}8 + 2{,}368 = 6{,}328$ V.

17. Păstrînd datele din problema precedentă, dacă pH-ul soluţiei este 2,1, calculaţi supratensiunea pentru oxigen.

Rezolvare. $\varepsilon_a = \varepsilon_{O_2} + \eta$; $\varepsilon_{O_2} = 0{,}401 - 0{,}058 \lg a_{OH^-} = 0{,}401 + 0{,}058 \times \lg (a_{H^+}/K_W) = 0{,}40 - 0{,}058\ (p\text{H} + \lg K_W) = 1{,}0902$ V. $\eta = 1{,}6 - 1{,}0902 = 0{,}5098$ V.

18. O instalaţie de electroliză este compusă din 30 băi conţinînd o soluţie acidulată de $CuSO_4$, la bornele fiecăreia tensiunea fiind 0,6 V. Randamentul de curent este 86 %. Instalaţia produce 18 t Cu/zi. Calculaţi puterea sursei de curent care alimentează instalaţia.

Rezolvare. $P = UI$; $m_{real} = 18$ t/(zi $\times$ 30 băi) $= 600$ kg/(baie $\times$ zi) $I = m_{real}nF/(At\eta_c) = 600 \times 10^3 \times 2 \times 26{,}8/(63{,}5 \times 24 \times 0{,}86) = 25{,}536$ kA. $U_{total} = 0{,}6 \times 30 = 18$ V şi $P = 441{,}66$ kW.

19. Se dau următoarele date termodinamice la 25°C: entalpia de formare standard a apei lichide este — 68,3 kcal $\cdot$ mol^{-1}, entropiile standard pentru $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_2O_{(l)}$ sînt egale cu 31,23; 49,00; 16,9 cal $\cdot$ $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ k^{-1}. Calculaţi tensiunea de descompunere a apei la 25°C.

Rezolvare. $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$; $\Delta H^0_{298} = +68{,}3$ kcal;

$\Delta S^0_{298} = 31{,}23 + 1/2\ (49{,}00) - 16{,}9 = 38{,}83$ cal $\cdot$ K^{-1}; $\Delta G^0_{298} = = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = 56{,}738$ kcal.

Dar $\Delta G = zFE_d \Rightarrow E_d = 56738/(2 \times 26{,}8 \times 860) = 1{,}23$ V (1 kW $\cdot$ h $= 0{,}86$ kcal $= 860$ cal).

20. Se supune electrolizei o soluţie apoasă de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, folosind catod de mercur. Intensitatea curentului este 0,35 A. Densitatea nichelului este 8,9 g $\cdot$ cm^{-3}. Nichelul depus acoperă o sferă de oţel cu raza de 0,5 cm, cu un strat de 0,22 mm grosime. Să se calcu-

leze echivalenţii chimic şi electrochimic pentru Ni, timpul necesar electrolizei, volumul de clor degajat la anod la 273 K şi normalitatea soluţiei rămase, dacă soluţia iniţială a fost 0,12 N (6 l soluţie).

Rezolvare. În soluţie:

$$\begin{cases} NiCl_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2Cl^- \\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \end{cases}$$

la anod (+): $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$; la catod (—): $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

$E_{Ni} = (A/z)_{Ni} = 59/2 = 29{,}5$ g val^{-1}; $K_{Ni} = E_{Ni}/F = 29{,}5/96500 = 0{,}3056 \times 10^{-3}$ g $\cdot$ C^{-1}

$V_{Ni} = (4/3)\pi((r + \delta)^3 - r^3)$; $\delta = 0{,}022$ cm; $V_{Ni} = 0{,}07216$ cm^3.

$m_{Ni} = V_{Ni} \times \rho_{Ni} = 0{,}6422$ g; $t = m_{Ni}/(K_{Ni}I) = 1{,}668$ h.

$V_{Cl_2} = 0{,}6422 \times 22{,}4/59 = 0{,}2438$ l.

În 6 l soluţie 0,12 N se găsesc $0{,}06 \times (130 + 108) \times 6 = 85{,}68$ g $NiCl_2 \cdot {}_6H_2O$. Pentru a depune 0,6422 g Ni s-au descompus $0{,}6422 \times 238/59 = 2{,}59$ g $NiCl_2 \cdot {}_6H_2O$. În soluţie rămîn $85{,}68 - 2{,}59 = 83{,}09$ g $NiCl_2 \cdot {}_6H_2O$, adică 0,6982 E; considerînd volumul soluţiei constant, rezultă o concentraţie a soluţiei finale de $0{,}6982/6 = 0{,}1163$ N.

21. Aluminiul se obţine prin electroliza Al_2O_3 topit la care se adaugă Na_3AlF_6 (criolit) pentru micşorarea temperaturii din baia de electroliză la 950°C. Calculaţi tensiunea de descompunere 1) în cazul folosirii electrozilor de platină, apoi 2) al folosirii carbonului ca anod. Se cunosc:

	$Al_{(s)}$	$Al_2O_{3(s)}$	$O_{2(g)}$	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$
ΔH^0_{298} (kcal $\cdot$ mol^{-1})	0	—380	0	0	—26.42
S^0_{298}(cal $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$K^{-1})	6,75	—12,5	49,00	1,36	47,32

Căldurile latente de topire pentru Al şi Al_2O_3 sînt egale cu 2,49 şi, respectiv, 26 kcal $\cdot$ mol^{-1}, iar temperaturile de topire pentru aceleaşi substanţe sînt 658 şi 2046°C. Consideraţi că se poate neglija variaţia cu temperatura pentru ΔH şi $\Delta S(\Delta C_p \cong 0)$.

Rezolvare. 1) folosind electrozi inerţi (Pt), ecuaţia reacţiei globale la electroliză este: $Al_2O_{3(l)} \rightarrow 2Al_{(l)} + 3/2O_{2(g)}$. Se poate considera că aceasta rezultă din însumarea următoarelor ecuaţii chimice (legea lui Hess): $Al_2O_{3(l)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$(1); $Al_2O_{3(s)} \rightarrow 2Al_{(s)} + 3/2O_{2(g)}$ (2); $2Al_{(s)} \rightarrow 2Al_{(l)}$ (3). Efectul termic al reacţiei globale este: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -26000 + 380000 + 2 \times 2490 = 358980$ cal. Variaţia entropiei va fi: $\Delta S = 2 \times 6{,}75 + 1{,}5 \times 49{,}00 - 12{,}5 - 26000/2319 + 2 \times 2490/931 = 68{,}64$ cal $\cdot$ K^{-1}, iar variaţia entalpiei libere: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 275033$ cal. Deci $E_a = +\Delta G/(zF) = +274984/(6 \times 23060) = +1{,}9878$ V.

2) folosind anozi de C, la catod : $2Al^{3+} + 6\,e^- \rightarrow 2Al$; la anod : $3C + 3O^{2-} \rightarrow 3CO + 6\,e^-$ și ecuația reacției globale devine : $Al_2O_{3(l)} + 3C_{(s)} \rightarrow 2Al_{(l)} + 3CO_{(g)}$. Efectul termic global va fi $\Delta H' = \Delta H + \Delta H_4$, unde ΔH_4 este efectul termic al reacției $3/2O_{2(g)} + 3C_{(s)} \rightarrow 3CO_{(g)}$, iar ΔH are semnificația de la 1). $\Delta H' = 358980 + 3(-26420) = 279720$ cal. Similar, $\Delta S' = \Delta S + \Delta S_4 = 68{,}68 + (3 \times 47{,}32 - 1{,}5 \times 49{,}00 - 3 \times 1{,}36) = 133{,}06$ cal $\cdot$ K^{-1} și $\Delta G' = 116987{,}6$ cal. Rezultă $E_a = +116987{,}6/(6 \times 23060) = +0{,}8455$ V, *ceea ce justifică folosirea anozilor de cărbune.*

22. Printr-o soluție apoasă diluată de acid sulfuric trece timp de 6 ore un curent de 3,12 A. Care este volumul gazului detonant format la 20°C și 760 mm Hg? Gazul detonant este cules deasupra apei care, la această temperatură, are presiunea de vapori egală cu 17,535 mm Hg.

Rezolvare. Ecuația reacției globale la electroliză este: $2H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} 2H_2 + O_2$; $m_{H_2} = (1 \times 3{,}12 \times 6/26{,}8) = 0{,}6985$ g; $v_{H_2} = (m_{H_2} RT)/(M_{H_2} p)$; $p = 780 - 17{,}535 = 762{,}465$ mm Hg; $v_{H_2} = 8{,}364$ l; gazul detonant este format din 2 vol. H_2 + 1 vol. $O_2 \Rightarrow$ volumul său va fi, deci, $(3/2) \times 8{,}364 = 12{,}546$ l.

23. Prin reducerea nitrobenzenului se obține anilină (materie primă importantă pentru industria coloranților). Tensiunea de lucru este 1,9 V, randamentul de curent este 88%. Dacă se consumă 18 kW $\cdot$ h, ce cantitate de nitrobenzen se folosește și cîtă anilină se obține?

Rezolvare. Ecuația reacției de reducere electrochimică este: $C_6H_5NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$; $Q = It = (Pt)/U = 18$ kWh/1,9 V $= 9473{,}68$ Ah; $m = (M/zF)\, Q\eta_c = 6{,}377$ kg nitrobenzen; $m' = 6{,}377 \times 93/123 = 4{,}822$ kg anilină.

7.4. Probleme

1. Conductivitatea unei soluții apoase de sulfat de sodiu 15% ($\rho = 1{,}15$ g $\cdot$ cm^{-3}) este $8{,}86 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1} la 18°C. Conductivitățile echivalente la diluție infinită pentru NaCl, HCl și H_2SO_4, la aceeași temperatură, sînt: 108,8; 381 și 383,4 $\Omega^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ val^{-1}. Calculați conductivitatea molară și coeficientul de conductivitate al Na_2SO_4 în soluția dată.

R. 36,46 $\Omega^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ val^{-1}; 0,3278.

2. O soluție apoasă saturată de sulfat de bariu are conductivitatea de $2{,}562 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot$ cm^{-1}. Conductivitățile echivalente la

diluție infinită la 25°C pentru ionii Ba^{2+} și $(SO_4)^{2-}$ sînt 63,6 și 80,0 $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Calculați solubilitatea $BaSO_4$.

R. 2,078 $mg \cdot l^{-1}$.

3. Se dau valorile conductivității echivalente pentru o soluție apoasă diluată de KNO_3, la 18°C:

$c(N)$	0,001	0,01	0,1
Λ_c ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$)	123,6	118,2	101,1

Calculați Λ_0 la 18°C (grafic și analitic).

R. Grafic: Se reprezintă $\Lambda_c = f(c^{1/2})$ conform relației: $\Lambda_c = \Lambda_0 - kc^{1/2}$; analitic: se rezolvă sistemul de ecuații: $123,6 = \Lambda_0 - k \times 0,03163$ și $118,2 = \Lambda_0 - k \times 0,1$.

În ambele cazuri se obține $k = 78,98$ și $\Lambda_0 = 126,098$ $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$.

4. Pentru o soluție saturată de fluorură de calciu la 18°C, conductivitatea este $3,86 \times 10^{-5}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Conductivitatea apei folosite la prepararea soluției este $1,48 \times 10^{-6}$ $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Conductivitățile echivalente la diluție infinită pentru $CaCl_2$, NaCl, NaF sînt egale cu 116,5; 108,9; 90,1 $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$ la 18°C. Calculați concentrațiile ionilor Ca^{2+} și F^- din soluția dată.

R. $1,902 \times 10^{-4}$ iong $\cdot l^{-1}$; $3,803 \times 10^{-4}$ iong $\cdot l^{-1}$.

5. Pentru celula electrochimică: $Pb|PbSO_4|Na_2SO_4 \cdot {}_{10}H_2O$, sol. sat. $|Hg_2SO_4|Hg$, coeficientul de temperatură al *f.e.m.* este $1,74 \times \times 10^{-4} \cdot V.K^{-1}$.

Calculați ΔH și ΔG pentru reacția: $Pb_{(s)} + Hg_2SO_{4(s)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2Hg_{(l)}$.

R. −39,808 kcal; −42,199 kcal.

6. Reprezentați convențional pila galvanică care corespunde ecuației chimice: Fe^{2+} $(a = 1) + Ce^{4+}$ $(a = 1) \rightarrow Fe^{3+}$ $(a = 1) + + Ce^{3+}$ $(a = 1)$. Calculați *f.e.m.* standard și ΔG.

R. (−) $Pt|Fe^{2+}$ $(a = 1)$, Fe^{3+} $(a = 1) \| Ce^{3+}(a = 1)$, $Ce^{4+}(a = = 1)|Pt(+)$; 0,839 V; −19,34 kcal.

7. Coeficienții de activitate pentru soluțiile apoase $CuCl_2$ 0,1 *M* și $NiCl_2$ 0,01 *M* sînt 0,518 și 0,753. Calculați *f.e.m.* a elementului Cu—Ni la concentrațiile date pentru soluții, la 20°C, și constanta de echilibru pentru procesul redox din pilă.

R. (−) $Ni|NiCl_2$ (0,01 *M*) $|KCl|CuCl_2$ (0,1) *M*) $|Cu(+)$; 0,6117 V; $4,872 \times 10^{20}$.

8. În procesul de rafinare electrolitică a cuprului, cuprul de la anod se dizolvă și se depune pe catod. Pe electrozi se desfășoară trei procese, la anod cele de oxidare (stînga-dreapta), la catod cele de reducere (dreapta—stînga):

(1) $Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$; $\varepsilon_1 = 0,51$ V

(2) $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$; $\varepsilon_2 = 0,34$ V

(3) $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^-$; $\varepsilon_3 = 0,17$ V.

Aceste trei procese decurg cu astfel de viteze încît echilibrul dintre Cu^+ *și* Cu^{2+} *se păstrează și pe ambii electrozi se desfășoară, în principal, procesul (2), concentrația* Cu^+ *fiind mică.*

Pentru o soluție apoasă $CuSO_4$ 10^{-4} *M*, calculați constanta de echilibru la 20°C pentru procesul redox : $Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$ și concentrațiile ionilor la echilibru.

R. $1{,}374 \times 10^{-6}$; $c_{Cu^+} = 1{,}1384 \times 10^{-5}$ iong $\cdot$ l^{-1} ; $c_{Cu^{2+}} = 0{,}94308 \times 10^{-4}$ iong $\cdot$ l^{-1}.

9. Calculați potențialele standard de electrod la 25°C pentru clor și brom din următoarele date termodinamice :

	$Cl_{2(g)}$	$Cl^-_{(aq)}$	$Br_{2(l)}$	$Br^-_{(aq)}$	$H_{2(g)}$	$H^+_{(aq)}$
ΔH^0_{298} (kcal $\cdot$ mol^{-1})	0	—39,687	0	—28,67	0	0
S^0_{298} (cal $\cdot$ $mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	53,32	13,5	36,8	19,7	31,211	0

R. $\varepsilon^0_{Cl_2|Cl^-} = 1{,}350$ V ; $\varepsilon^0_{Br_2|Br^-} = 1{,}0589$ V.

10. O soluție de sulfat cromic (Cr^{III}) reacționează cu o soluție de sulfat stanos (Sn^{II})? Dar cu o soluție de sulfat cupros (Cu^I)? Să se scrie toate reacțiile care ar putea avea loc.

R. nu ; *nu* ; 4 reacții.

11. Să se calculeze constanta de echilibru la 25°C pentru procesul redox dintre permanganat de potasiu în soluție acidă și sulfat feros. Pentru o pilă în care ar avea loc acest proces, calculați *f.e.m.* standard și scrieți expresia *f.e.m.* la 25°C.

R. $2{,}32 \times 10^{63}$; $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ sau $(MnO_4)^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$;

$$E^\circ = 0{,}749 \text{ V} ; \; E = E^\circ - (0{,}0591/5) \lg (a_{Mn^{2+}} \times a^5_{Fe^{3+}} / (a_{(MnO_4)^-} \times a^5_{Fe^{2+}} \times a^8_{H^+}))$$

12. Pentru pila de combustie metanol-oxigen calculați mărimile termodinamice standard de combustie (ΔG°, ΔH°, ΔS°) la 298 K, *f.e.m.*, randamentul izoterm și coeficientul de temperatură al forței electromotoare, în ipoteza că apa rezultă în stare lichidă, apoi în stare gazoasă. Se cunosc :

	$CH_3OH_{(l)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$
ΔH^0_{298} (kcal $\cdot$ mol^{-1})	—57,0	0	—94,05	—57,79	—68,31
S^0_{298} (cal $\cdot$ $mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	30,5	49,00	51,06	45,10	16,71
ΔG^0_{298} (kcal $\cdot$ mol^{-1})	—39,96	0	—94,26	—54,63	—56,68

Observație : pentru $\Delta S > 0$, η_{iz} poate deveni $> 100\%$.

R.	ΔH^0_{298} (kcal)	ΔG^0_{298} (kcal)	ΔS^0_{298} (cal $\cdot$ K^{-1})	E° (V)	η_{iz} (298 K) (%)	dE/dT (mV $\cdot$ K^{-1})
pentru $H_2O_{(g)}$	—152,63	—163,56	37,62	1,182	107,2	+0,269
pentru $H_2O_{(l)}$	—173,67	—167,66	—19,52	1,2117	96,6	—0,141

13. O soluţie de sulfat de sodiu care conţine 25 g sare în 175 g apă este supusă electrolizei la o intensitate a curentului de 4,25 A. Cît timp a durat electroliza, dacă la sfîrşit soluţia are concentraţia de 16,3 %?

R. 32,79 h.

14. Se prepară 3,3 l gaz detonant la 15°C şi 752 mm Hg. Cît timp este necesar pentru aceasta, dacă intensitatea curentului care trece prin celula de electroliză este 3,5 A?

R. 1,411 h.

15. Într-o celulă de electroliză conţinînd soluţia apoasă a unei sări de zinc, catodul este format dintr-o piesă de fier în formă de paralelipiped cu dimensiunile $30 \times 20 \times 1$ cm. Densitatea curentului este $2\ A \cdot dm^{-2}$. Randamentul de curent este 92 %. Dacă electroliza durează 1,592 ore, care va fi grosimea stratului de zinc depus pe piesa de fier? ($\rho_{Zn} = 7{,}1\ g \cdot cm^{-3}$).

R. 0,05 mm.

16. Sodiul se obţine prin electroliza topiturii de NaCl. Calculaţi producţia zilnică a unei instalaţii de 2 kW la o tensiune la borne de 4,5 V, dacă randamentul de curent este 0,9.

R. 8,239 kg/zi.

17. Cloratul de potasiu se obţine prin oxidarea anodică a KCl, sub o tensiune de 4,5 V. Calculaţi consumul de energie electrică pentru a obţine 150 kg $KClO_3$ pentru un randament energetic de 80 %.

R. 1107,55 kWh.

18. Clorul (necesar obţinerii acidului clorhidric) rezultă din electroliza soluţiei apoase de NaCl cu catod de mercur. Calculaţi necesarul de energie electrică pentru a obţine clorul folosit la producerea a 120 m^3 HCl (*c.n.*). Se folosesc 4 băi de electroliză legate în serie, tensiunea la bornele fiecăreia fiind 2,5 V. Randamentul energetic este 86 %.

R. 1669 $kW \cdot h$.

19. Calculaţi tensiunea de descompunere, dacă la electroliza unei soluţii apoase de $NiSO_4$ la tensiunea de 2,7 V, intensitatea curentului este 0,108 A, iar la 3,1 V este 0,185 A.

R. 2,139 V.

20. O soluţie apoasă de $Cr_2(SO_4)_3$ 0,1 *M* se poate electroliza, la 20°C, pînă cînd concentraţia scade sub 10^{-6} *M* pentru ca depunerea cromului să fie totală. Care trebuie să fie *p*H-ul soluţiei, pentru ca să nu se degaje hidrogen? Supratensiunea hidrogenului pe crom este +0,67 V.

R. $pH > 2{,}689$.

21. Tensiunea de descompunere pentru $Cd(NO_3)_2$ soluţie apoasă 1 *N* la 20°C este 2,98 V. Coeficientul mediu de activitate este 0,112. Calculaţi supratensiunea apărută, dacă *p*H-ul soluţiei este 7. (Nu se ţine seama de polarizaţia de concentraţie).

R. 0,844 V.

22. O instalație pentru obținerea Al prin electroliza Al_2O_3 topite furnizează anual 15000 t Al, lucrînd cu 200 băi de electroliză legate în serie. Intensitatea curentului este 35 kA. Calculați cantitatea de aluminiu obținută într-o oră într-una din băile de electroliză și randamentul de curent.

R. 8,5615 kg Al/(baie × h); 72,84 %.

23. Într-o instalație similară cu cea din problema precedentă, tensiunea la bornele unei băi este 5 V, iar randamentul energetic este 75 %. Calculați consumul total de energie anual și cantitatea de Al obținută pentru 1 kW · h consumat.

R. $4{,}088 \times 10^8$ kW · h anual; 36,7 g/kW · h.

24. O soluție apoasă are concentrația 0,1 *M* în $NiSO_4$ și 0,1 *M* în $CuSO_4$. Separarea unui metal se consideră totală dacă concentrația sa scade sub 10^{-6} *M*. Se pot separa prin electroliză Ni și Cu? Dacă da, indicați ordinea separării metalelor.

R. da; Cu se depune întîi.

25. *Să se calculeze cantitățile (l) de soluție apoasă* H_2SO_4 98,2 % *(*$\rho = 1{,}841\ g \cdot cm^{-3}$*) și apă distilată necesare pentru a prepara 100 l soluție acidă pentru acumulatorul cu plumb, știind că densitatea acestei soluții variază între 1,18 și 1,28* $kg \cdot l^{-1}$.

R. $V_{H_2SO_4\,98,2\%}$ (l) = 118,906 (ρ — 1);

ρ_{sol} (kg · l^{-1})	1,18	1,19	1,20	1,21	1,22	1,23	1,24	1,25	1,26	1,27	1,28
$V_{H_2SO_4\,98,2\%}$ (l)	21,4	22,6	23,8	24,9	26,1	27,3	28,5	29,7	30,9	32,1	33,3
$V_{H_2O,\,dist}$ (l)	78,6	77,4	76,2	75,1	73,9	72,7	71,5	70,3	69,1	67,9	66,7

8. COROZIUNEA ȘI PROTECȚIA ANTICOROSIVĂ A METALELOR ȘI ALIAJELOR

8.1. Calcule tehno-chimice ale proceselor de coroziune

8.1.1. Indici de apreciere a coroziunii

Coroziunea reprezintă fenomenul de distrugere parțială sau totală a materialelor în general și a metalelor în special, în urma unor reacții chimice și electrochimice care au loc prin interacțiunea cu mediul ambiant.

Coroziunea chimică presupune reacția ce se desfășoară la suprafața metalului în contact cu gazele uscate la temperatură înaltă sau cu neelectroliți (solvenți organici, produse petroliere etc.).

Coroziunea electrochimică presupune reacția dintre metal și un electrolit (soluție de acid, bază sau sare, topitură de săruri, peliculă de umiditate saturată cu oxigen sau cu gaze industriale). Coroziunea electrochimică se caracterizează prin apariția unui curent electric propriu, generat de procesele electrochimice, care se desfășoară la limita celor două faze.

Rezistența la coroziune a metalelor în diferite medii agresive se apreciază prin *indici de coroziune.*

Indicele gravimetric, V_{cor} reprezintă variația masei probei Δm ca rezultat al coroziunii, în unitatea de timp t și pentru unitatea de suprafață s :

$$V_{cor} = \Delta m/st, \ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \qquad (8.1)$$

Indicele de penetrație, P reprezintă micșorarea medie a grosimii metalului supus coroziunii în condiții standardizate, în unitatea de timp :

$$P = 8{,}76 \ V_{cor}/\rho, \ mm \cdot an^{-1} \qquad (8.2)$$

unde : ρ este densitatea absolută a metalului ($g \cdot cm^{-3}$), iar 8760 reprezintă numărul de ore dintr-un an.

Indicele de penetrație este corelat cu o *scară convențională de rezistență* a metalelor la coroziune (tabel 8.1).

Tabelul 8.1

Scara convențională de rezistență la coroziune

Grupa de rezistență	Indice de penetrație mm/an	Grupa	Indice de penetrație, mm/an				
			oțel carbon, fontă	Cu și aliaje	Ni și aliaje	Al și aliaje	Mg și aliaje
Perfect rezistent	0,001	1	0,0009	0,001	0,001	0,00012	0,0003
Foarte rezistent	0,001—0,005	2	0,0009—0,0045	0,001 —0,0051	0,001—0,005	0,0003—0,0015	0,0002—0,001
	0,005—0,010	3	0,0045—0,009	0,0051—0,01	0,005—0,01	0,0015—0,003	0,001 —0,002
Rezistent	0,01 —0,05	4	0,009 —0,045	0,01 —0,051	0,01 —0,05	0,003 —0,015	0,002 —0,010
	0,05 —0,10	5	0,045 —0,09	0,051 —0,10	0,05 —0,10	0,015 —0,031	0,01 —0,02
Rezistență scăzută	0,10 —0,5	6	0,09 —0,45	0,10 —0,51	0,10 —0,50	0,031 —0,154	0,02 —0,10
	0,5 —1	7	0,45 —0,9	0,51 —1,02	0,5 —1,0	0,154 —0,310	0,1 —0,2
Puțin rezistent	1 —5	8	0,9 —4,5	1,02 —5,1	1 —5	0,31 —1,54	0,2 —1
	5 —10	9	4,5 —9	5,1 —10,2	5 —10	1,54 —3,10	1 —2
Nerezistent	10	10	9,1	10,2	10	3	2

Exemplu de calcul

1. Fragilizarea alcalină este o formă specială de coroziune fisurantă a aliajelor feroase în prezența soluțiilor alcaline concentrate, în condiții de temperaturi și presiuni înalte. Corodarea decurge conform ecuației:

$$Fe + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$$

O plăcuță dintr-un oțel aliat cu suprafața de 30 cm^2 este introdusă într-o soluție concentrată de NaOH. În reacție se degajă un volum de 0,1 ml H_2 măsurat în condiții normale, după 3 h. Să se calculeze indicele gravimetric și indicele de penetrație și să se indice gradul de rezistență la coroziune al oțelului.

Masa specifică a fierului este 7,86 $g \cdot cm^{-3}$.

Rezolvare. $\dfrac{10^{-4}\,l\,H_2(c.n)}{} \left| \dfrac{1\,mol\,H_2}{22,41\,l\,H_2\,(c.n.)} \right| \dfrac{1\,mol\,Fe}{1\,mol\,H_2} \left| \dfrac{55,85\,g\,Fe}{1\,mol\,Fe} \right. =$

$= 2,49 \cdot 10^{-4}$ g Fe.

$$V_{cor} = \frac{2,49 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-3} \times 3} = 2,77 \cdot 10^{-2}\, g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1};\ P = 2,77 \cdot 10^{-2} \times \frac{8,76}{7,86} =$$

$= 3,09 \cdot 10^{-2}$ mm $\cdot$ an^{-1}.

Oțelul testat este *rezistent la coroziune* în condițiile date și se încadrează în *grupa a patra de rezistență.*

8.1.2. Termodinamica proceselor de coroziune

Coroziunea poate fi privită ca o reacție eterogenă redox ce se produce din cauza *instabilității termodinamice* a metalului în mediul dat, reacție în care metalul este oxidat, iar nemetalul redus. *Din punct de vedere termodinamic, coroziunea unui metal este posibilă cînd este îndeplinită condiția* $\Delta G < 0$. Pentru $\Delta G > 0$ metalul este stabil în mediul agresiv, în condițiile date.

Pentru coroziunea electrochimică variația entalpiei libere este echivalentă cu lucrul electric efectuat de un echivalent gram de ioni, la temperatură și presiune constantă:

$$\Delta G = -z.F.E \qquad (8.3)$$

unde z este valența metalului, F, numărul lui Faraday, E, forța electromotoare a pilei în care se realizează reversibil reacția anodică și catodică a procesului de coroziune: $E = \varepsilon_{+,e} - \varepsilon_{-,e}$ unde: $\varepsilon_{-,e}$ și $\varepsilon_{+,e}$ reprezintă potențialul de echilibru anodic și, respectiv, catodic al metalului, în soluția dată. *Coroziunea are loc cînd:*

$$-zF(\varepsilon_{+,e} - \varepsilon_{-,e}) < 0 \text{ sau } \varepsilon_{-,e} < \varepsilon_{+,e} \qquad (8.4)$$

Pentru reacțiile electrochimice de coroziune se cunosc următoarele relații:

$$\Delta G^\circ = -23063\, z E^\circ = \Delta H^\circ - 23063\, z T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (8.5)$$

$$\Delta S^\circ = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 23063\, z \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

în care $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ reprezintă coeficientul de temperatură al forței electromotoare, iar F, constanta lui Faraday (23063 cal $\cdot$ V^{-1} $\cdot$ val^{-1}).

Exemple de calcul

2. Pentru reacția $2Cu_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow Cu_2O_{(s)}$ se cunoaște expresia dependenței de temperatură a entalpiei libere standard, $\Delta G^0_T = -39850 + 15{,}06\ T$ (cal $\cdot$ mol^{-1}), valabilă pentru intervalul 298—1357 K. Se cere:

1. Să se prevadă dacă reacția de formare a oxidului este posibilă termodinamic la 600 K, în cazul oxidării cu aer, presiunea parțială a oxigenului fiind 0,21 atm.

2. Să se calculeze presiunea de disociere a oxidului și să se compare cu presiunea parțială a oxigenului.

Rezolvare: 1. $\Delta G^0_{600} = -39850 + 15{,}06 \times 600 = -30814$ cal $\cdot$ mol^{-1}

$$\Delta G_{600} = 2\Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{p_{O_2}} = -2 \times 30814 + 1{,}987 \times 600 \ln \frac{1}{0{,}21} =$$

$= -59767{,}4$ cal < 0.

În condițiile date coroziunea atmosferică a cuprului este posibilă termodinamic.

$$2 \cdot \ln K = -\ln p^{0,50}_{O_{2,ech}} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}\ ;\ \ln p^{0,5}_{O_{2,ech}} = -25{,}8463\ ;$$

$p_{O_{2,ech}} = 3{,}55 \cdot 10^{-23}$ atm;

$p_{O_{2,ech}} < 0{,}21$ atm; oxidul format este stabil în condițiile date.

3. Pentru reacția de oxidare a argintului: $4Ag_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Ag_2O_{(s)}$ se cunosc următoarele date: $(\Delta H^0_{f,Ag_2O})_{298} = -7{,}3$ kcal $\cdot$ mol^{-1} și constanta convențională $i_{O_2} = 2{,}8$. Se cere:

1. Să se stabilească relația de variație a presiunii de disociere a Ag_2O în funcție de temperatură, știind că oxidarea decurge în atmosferă curată.

2. Să se verificare dacă coroziunea este posibilă termodinamic la temperaturile de 300 K și respectiv 600 K.

Rezolvare. 1. $\lg K = -\dfrac{\Delta H^0_{298}}{4{,}576\ T} + 1{,}75\ \Delta\nu \lg T + \Delta(\nu \times i) =$

$$= \left(2 \times \frac{7300}{4{,}576\ T}\right) - 1{,}75 \lg T - 2{,}8.$$

Considerînd comportarea ideală a oxigenului rezultă:

$$-\lg K = \lg p_{O_{2,ech}} = -3190{,}6\ T^{-1} + 1{,}75 \lg T + 2{,}8$$

2. $T = 300$ K; $\lg p_{O_{2,ech}} = -10{,}63533 + 4{,}33496 + 2{,}8 = -3{,}50037$ $p_{O_{2,ech}} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}$ atm $< 0{,}21$ (presiunea parțială a oxigenului atmosferic). Oxidarea Ag este posibilă termodinamic, oxidul format fiind stabil în condițiile date.

$T = 600$ K; $\lg p_{O_{2,ech}} = -5{,}31767 + 4{,}86176 + 2{,}8 = 2{,}34409$; $p_{O_{2,ech}} = 220{,}85$ atm $> 0{,}21$ atm. Coroziunea nu mai este posibilă termodinamic, oxidul format fiind instabil în condițiile date.

4. Pentru reacția de coroziune electrochimică a Pb în H_2S umed, care decurge conform reacției globale:
$Pb_{(s)} + H_2S_{(g)} \rightarrow PbS_{(s)} + H_{2(g)}$ se cunosc următoarele date: entalpia standard de reacție $\Delta H^0_{298} = -17700$ cal, entalpia liberă standard de reacție $\Delta G^0_{298} = -15090$ cal și expresia $\Delta C_p = 4{,}56 - 0{,}53 \cdot 10^{-3}\ T$ $(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ (298—600,5 K). Se cere:

1. Expresia dependenței de temperatură a forței electromotoare a pilei în care se realizează reversibil reacția anodică și catodică de coroziune.

2. Valorile E^0_{298} și E^0_{500} din care să se aprecieze dacă coroziunea Pb este posibilă în condițiile specificate.

Rezolvare. 1. $\Delta H^\circ = \int (4{,}56 - 0{,}53 \cdot 10^{-3}\ T)\ \mathrm{d}T = I_H +$

$$+ 4{,}56\ T - 0{,}265 \cdot 10^{-3}\ T^2$$

$I_H = -17700 - 4{,}56 \times 298 + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \times 298^2 = -19035$ cal.

$$\int \mathrm{d}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \int -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}\,\mathrm{d}T = \int (19035\ T^{-2} - 4{,}56 \cdot T^{-1} + 0{,}265 \cdot 10^{-3})\,\mathrm{d}T$$

Rezultă: $\Delta G^\circ/T = -19035\ T^{-1} - 4{,}56 \ln T + 0{,}265 \cdot 10^{-3}\ T + I_G$.

Dar $I_G = -15090 \times 298^{-1} + 19035 \times 298^{-1} + 4{,}56 \ln 298 - 0{,}265 \times 10^{-3} \times 298 = 39{,}14$.

$\Delta G^\circ = -19035 - 4{,}56\ T \ln T + 2{,}65 \cdot 10^{-4}\ T^2 + 39{,}14\ T$, cal.

Deoarece $\Delta G^\circ = -2 \times 23063\ E$, rezultă că:

$E = 0{,}4127 + 9{,}89 \cdot 10^{-5}\ T \ln T - 8{,}49 \cdot 10^{-4}\ T - 5{,}75 \cdot 10^{-9} T^2$, V.

2. $E^0_{298} = 0{,}327$ V; $E^0_{500} = 0{,}294$ V. Deoarece $E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- > 0$ rezultă $-zFE < 0$, deci coroziunea este posibilă în condițiile specificate.

5. Pentru reacţia globală de coroziune: $Zn + 2Ag^+ \rightleftarrows 2Ag + Zn^{2+}$ se cunosc valorile potenţialelor standard de electrod la 298 K:

$$\varepsilon^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}763\ V;\quad \varepsilon^0_{Ag^+|Ag} = 0{,}799\ V.$$ Se cere:

1. Să se scrie reacţiile electrochimice de coroziune.
2. Să se stabilească sensul de desfăşurare al procesului global.
3. Să se calculeze constanta de echilibru a procesului redox.

Rezolvare. 1. $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$; $2Ag^+ + 2e \rightarrow 2Ag$.

2. Reacţia are loc spontan în sensul în care forţa electromotoare generată de pila de coroziune are valoarea pozitivă.

Considerînd pila: $(-)Zn|Zn^{2+}\ (a = 1)\ ||Ag^+\ (a = 1)|Ag\ (+)$ rezultă:

$$E^\circ = \varepsilon^0_+ - \varepsilon^0_- = 0{,}799 + 0{,}763 = 1{,}562\ V > 0.$$

Considerînd pila: $(-)\ Ag|Ag^+\ (a = 1)\ ||Zn^{2+}\ (a = 1)|\ Zn\ (+)$ rezultă:

$$E^\circ = -0{,}763 - 0{,}799 = -1{,}562\ V < 0.$$

Reacţia se desfăşoară spontan în sensul direct, deci al corodării Zn.

3. Din ecuaţia (8.2) şi (4.34) rezultă:

$$\ln K_{298} = \frac{zFE^\circ}{RT} = \frac{2 \times 23063 \times 1{,}562}{1{,}987 \times 298} = 121{,}6782;\ K_{298} = 6{,}98 \times 10^{52}.$$

6. Coroziunea zincului în acid cu $p\mathrm{H} = 4$ poate fi reprezentată prin reacţia globală:

$$Zn + 2H^+\ (a^+_H = 10^{-4}) \leftrightarrows Zn^{2+}\ (a_{Zn^{2+}} = 1) + H_2\ (p = 1\ atm)$$

Se cere: 1. Reacţia anodică şi catodică.

2. Să se calculeze variaţia entalpiei libere la 298 K şi să se stabilească dacă pentru condiţiile date coroziunea este posibilă termodinamic ($\varepsilon_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}763$ V).

Rezolvare. 1) $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$; $2H^+ + 2e \rightarrow 2H$, $2H \rightarrow H_2$.

2) $\Delta G_{Zn^{2+}|Zn} = -2 \times 96500 \times (-0{,}763)$, J.

$\varepsilon_{H^+|H_2} = +0{,}059\ \lg a_{H^+} = -0{,}059 \times 4 = -0{,}236$ V.

$\Delta G_{H^+|H_2} = -2 \times 96500 \times (-0{,}236)$, J.

Variaţia entalpiei libere de reacţie este:
$\Delta G^0_{298} = -2 \times 96500 \times (0{,}763 - 0{,}236) = -101711\ J < 0$. Reacţia se desfăşoară în sensul corodării zincului.

7. Pentru reacţia: $Mg_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$ se cunosc următoarele mărimi termodinamice: $\Delta H^0_{298} = -461\,200$ J, $\Delta G^0_{298} = -448100$ J. Se cere:

1. Să se determine sensul de desfășurare al reacției la temperatura de 298 K și să se calculeze K_{298}.

2. Să se calculeze coeficientul de temperatură al forței electromotoare a pilei în care se realizează reacția anodică și catodică.

3. Să se calculeze f.e.m. a pilei care funcționează cu acești electrozi, la 298 K, considerînd $a_{Mg^{2+}} = 1$, $p_{H_2} = 1$ atm, $pH_{acid} = 2,5$.

Rezolvare. 1. $\ln K_{298} = \dfrac{448100}{8,314 \times 298} = 180,86255$;

$K_{298} = 3,53 \cdot 10^{78}$;
reacția de dizolvare a Mg în acid este posibilă termodinamic în condițiile date.

2. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; $\Delta S^\circ = \dfrac{-461200 + 448100}{298} = -43,96\ J \cdot K^{-1}$.

$$\Delta S^\circ = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -\frac{43,96}{2 \times 96500} = -2,28 \cdot 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}.$$

3. $(-)Mg\,|Mg^{2+}(a = 1)\,\|\,H^+(pH = 2,5)\,|H_2(p = 1\ atm)\ (+)$;
$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$; $\varepsilon_- = -2,37$ V;

$$\varepsilon_+ = 0,00 - 0,059\ pH - 0,03\ \lg p_{H_2} = -0,1475\ V;$$

$$E = -0,1475 + 2,37 = 2,2225\ V.$$

8 Una din reacțiile care are loc în sistemul $Fe - H_2O$, la pasivarea ferului este formarea de $Fe(OH)_2$ la suprafața metalului la un pH al soluției cuprins între 9 și 13:

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)}$$

Se cunosc valorile potențialelor chimice ale componentelor la 298 K:

$\mu^0_{Fe^{2+}_{(aq)}} = -84760$ J; $\mu^0_{H_2O} = -236700$ J; $\mu^0_{Fe(OH)_2} = -482000$ J.

Să se calculeze activitatea ionilor Fe^{2+} la echilibru și pH-ul de echilibru al soluției, pentru condițiile date, cunoscînd că activitatea inițială a ionilor Fe^{2+} este $8,92 \cdot 10^{-9}$ iong $\cdot\ l^{-1}$.

Rezolvare. $\lg K = \dfrac{-\sum_i \nu_i \mu_i^0}{2,303\ RT} = \dfrac{-(\sum_P \nu_i \cdot \mu_i^0 - \sum_R \nu_i \mu_i^0)}{2,303\ RT} =$

$$= \frac{482000 - 2 \times 236700 - 84760}{2,303 \times 298 \times 8,314} = -13,3477;\ K = 4,4906 \cdot 10^{-14}$$

Alegînd ca stare standard pentru $Fe(OH)_{2(s)}$ și $H_2O_{(l)}$ starea de componentă pură, $a_{Fe(OH)_2,s} = 1$, $a_{H_2O,l} = 1$, rezultă :

$$K = 4{,}4906 \cdot 10^{-14} = \frac{a^2_{H+}}{a_{Fe^{2}+}} = \frac{y^2}{8{,}92 \cdot 10^{-9} - y} \; ; \; y = 2 \cdot 10^{-11}$$

Rezultă : $a_{H+} = 2 \cdot 10^{-11}$ iong $\cdot$ l^{-1}; $pH = -\lg a_{H+} = 10{,}7$; $a_{Fe^{2}+} = 8{,}9 \cdot 10^{-9}$ iong $\cdot$ l^{-1}.

8.1.3 Criteriul Pilling-Bedworth

Peliculele formate la oxidarea chimică a metalelor pot avea *caracter protector* izolînd metalul de mediul agresiv dacă sînt *aderente, continue, compacte, stabile, lipsite de pori sau fisuri.*

Peliculele de oxid prezintă caracter protector atunci cînd este satisfăcut *criteriul Pilling-Bedworth* :

$$\mathbb{R} = V_{M_xO_y}/V_M > 1 \qquad (8.6)$$

S-au notat cu : $V_{M_xO_y}$, volumul molar al oxidului rezultat, V_M volumul molar al metalului din care provine.

Pentru $\mathbb{R} < 1$ pelicula de oxid este discontinuă, afînată, poroasă, penetrabilă pentru oxigen, deci neprotectoare.

Exemplu de calcul

9. Să se verifice care din următoarele metale : Fe, Mg, Cd formează pelicule cu caracter protector, aplicînd criteriul Pilling-Bedworth. Se cunosc următoarele valori pentru densitate :

$\rho_{Mg} = 1{,}74 \cdot g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{MgO} = 3{,}65\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{Fe} = 7{,}86\ g \cdot cm^{-3}$;

$\rho_{Fe_2O_3} = 5{,}24\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{Cd} = 8{,}64\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{CdO} = 8{,}15\ g \cdot cm^{-3}$.

Rezolvare. $\mathbb{R} = (M_{MgO} \times \rho_{Mg})/(M_{Mg} \times \rho_{MgO}) = (40 \times 1{,}74)/(24 \times 3{,}65) = 0{,}79 < 1$; nu are caracter protector.

$\mathbb{R} = (M_{Fe_2O_3} \times \rho_{Fe})/(M_{Fe} \times \rho_{Fe_2O_3}) = (159{,}7 \times 7{,}86)/(111{,}7 \times 5{,}24) = 2{,}14 > 1$; are caracter protector.

$\mathbb{R} = (M_{CdO} \times \rho_{Cd})/(M_{Cd} \times \rho_{CdO}) = (128{,}4 \times 8{,}64)/(112{,}4 \times 8{,}15) = 1{,}21 > 1$; are caracter protector.

8.2. Calculele metodelor de protecţie anticorosivă a metalelor

8.2.1. Acoperiri prin depuneri galvanice

La baza calculelor pentru depunerea electrolitică a metalelor stau *legile lui Faraday*. Pe baza lor se calculează *masa de metal, teoretică* ($m_t = K \times I \times t$) *şi durata procesului de depunere* t:

$$t = \frac{0{,}6 \times d \times \rho}{K \times I_d \times \eta_c}, \text{ min} \qquad (8.7)$$

S-au notat cu: d grosimea stratului de metal depus, în μ; ρ densitatea metalului în $g \cdot cm^{-3}$; K, echivalentul electrochimic al metalului în $g \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}$; I_d, densitatea de curent în $A \cdot dm^{-2}$; η_c = randamentul de curent, în % definit de relaţia: $\eta_c = (m_p/m_t) \times 100$; m_p masa în grame de metal depusă prin electroliză.

Consumul practic de energie electrică se calculează cu relaţia:

$$W = Q_p \times E = \frac{96500 \times m_p \times E}{3{,}6 \cdot 10^6 \times E_g \times \eta_c} = \frac{96500 \times m_p \times E_d}{3{,}6 \cdot 10^6 \times E_g \times \eta_e}, \text{ kWh} \qquad (8.8)$$

în care Q_p reprezintă cantitatea practică de electricitate, exprimată în $C[J \cdot V^{-1}]$; E tensiunea aplicată băii de electroliză în V; E_d, tensiunea de descompunere în V; η_e, randament de energie.

Consumul practic de energie electrică depinde de *rezistenţa electrolitului* din celula de electroliză:

$$R = \frac{l}{\gamma s} = \frac{1000 \times l}{\Lambda \times c \times s}, \ \Omega \qquad (8.9)$$

S-a notat cu: γ conductibilitatea specifică în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, s suprafaţa electrodului, în cm^2, l distanţa dintre electrozi în cm, c, concentraţia electrolitului în $val \cdot dm^{-3}$; Λ conductivitatea echivalentă, în $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$.

Exemple de calcul

10. Să se calculeze timpul în ore necesar pentru a depune 22 g Ni într-o celulă de electroliză, în care se află o soluţie de $NiSO_4$ cu rezistenţa 0,8 Ω. Tensiunea la bornele băii este 1,6 V. Randamentul de curent este 90%.

Rezolvare. $I = E/R = 1{,}6/0{,}8 = 2$ A; $A_{Ni} = 58{,}7$ u.

$$K = 58{,}7/(2 \times 26{,}8) = 1{,}095 \ g \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}.$$

$$t = m/(K \times I \times \eta_e) = 22/(1{,}095 \times 2 \times 0{,}9) = 11{,}16 \text{ h}.$$

16 — c. 800

11. Un rulment de oţel cu raza de 0,5 cm se acoperă cu un strat de crom cu grosimea de 0,6 mm, depus peste un strat intermediar de Ni cu grosimea de 0,2 mm. Nichelarea se efectuează trecînd un curent, cu intensitatea de 0,5 A printr-o soluţie de $NiSO_4$. Cromarea se realizează prin electroliza soluţiei apoase de CrO_3 acidulată cu H_2SO_4 la trecerea unui curent electric cu intensitatea de 2,5 A, timp de 120 min. Se cunosc : $\rho_{Ni} = 8{,}9\ g \cdot cm^{-3}$ şi $\rho_{Cr} = 6{,}92\ g \cdot cm^{-3}$. Se cere :

1. Timpul în minute necesar nichelării ($\eta_c = 100\ \%$).

2. Cantitatea iniţială de $NiSO_4$ din baie cunoscînd că pentru acoperirea a 100 rulmenţi s-a consumat 1/4 din aceasta.

3. Randamentul de curent la cromare.

Rezolvare. 1. $V_{Ni} = (4/3)\pi((r + d)^3 - r^3) = 0{,}06536\ cm^3$;
$m_{Ni} = V_{Ni} \times \rho_{Ni} = 0{,}5817\ g$;
$K_{Ni} = 58{,}7 \times 60/(2 \times 96500) = 0{,}0182\ g \cdot A^{-1} \cdot min^{-1}$.
$t = m/(K \times I) = 0{,}5817/(0{,}5 \times 0{,}0182) = 63{,}9\ min$.

2. $\dfrac{0{,}5589\ g\ Ni}{\dfrac{154{,}7\ g\ NiSO_4}{58{,}7\ g\ Ni}} = 1{,}4729\ g\ NiSO_4$

Pentru 100 rulmenţi : $1{,}4729 \times 100 = 147{,}29\ g\ NiSO_4$
Cantitatea iniţială de $NiSO_4$: $147{,}29 \times 4 = 589{,}16\ g$.

3. $K_{Cr} = 52/(6 \times 1608{,}3) = 5{,}39 \cdot 10^{-3}\ g \cdot A^{-1} \cdot min^{-1}$; $m_t = 0{,}00539 \times$
$\times 2{,}5 \times 120 = 1{,}617\ g$; $m_p = 3{,}14 \times (4/3) \times (0{,}58^3 - 0{,}52^3) \times 6{,}92 =$
$= 1{,}5790\ g$; $\eta_c = (1{,}579/1{,}617) \times 100 = 97{,}65\ \%$

12. Nichelarea unor piese metalice se efectuează prin electroliza la 20°C a unei soluţii acidulate de $NiSO_4$, în 100 celule de electroliză legate în serie.

Electrozii se găsesc plasaţi la distanţa de 15 cm unul de altul şi au o suprafaţă de 0,5 m^2 fiecare. Celulele de electroliză sînt alimentate de la o sursă electrică cu tensiunea de 220 V. Tensiunea aplicată la fiecare celulă de electroliză este 2 V, iar intensitatea curentului folosit este 20 A. Soluţia conţine 2 $val \cdot dm^{-3}$ sare, iar concentraţia ionilor $C_{H+} = 1{,}26 \cdot 10^{-6}\ iong \cdot dm^{-3}$. Conductivitatea echivalentă a electrolitului este $\Lambda = 50\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$, iar coeficientul său de temperatură este 4 %. Se cere :

1. *p*H-ul soluţiei iniţiale şi normalitatea soluţiei după o oră, ştiind că randamentul de curent este 95 %.

2. Cîte celule pot fi alimentate suplimentar de sursa de curent dacă temperatura la care se efectuează electroliza se măreşte la 60°C ?

Rezolvare. 1. $pH = -\lg c_{H+} = 5{,}9$.

$m_p = KIt\ \eta_c = (58{,}7 \times 20 \times 1 \times 0{,}95)/(2 \times 26{,}8) = 20{,}808\ g\ Ni$;

$M_{NiSO_4} = 154{,}7\ g \cdot mol^{-1}$; $(154{,}7 \times 20{,}808)/58{,}7 = 54{,}84\ g\ NiSO_4$.

După o oră : $2 - (54{,}84/77{,}35) = 1{,}291\ E_g$; normalitatea soluţiei va fi 1,291 *N*.

$$2.\ R_{\text{electrolit, 20°C}} = \frac{1000 \times l}{\Lambda_{20} \times c \times s} = \frac{1000 \times 15}{50 \times 2 \times 0{,}5 \times 10^4} = 0{,}03\ \Omega$$

Rezistența băii la 20°C : $E/I = 2/20 = 0{,}1\ \Omega$.

$$\Lambda_{60} = 50 + 4 \times \frac{(60-20) \times 50}{100} = 130\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}.$$

$$R_{\text{electrolit, 60°C}} = \frac{1000 \times 15}{130 \times 2 \times 0{,}5 \times 10^4} = 0{,}0115\ \Omega$$

Rezistența băii la 60°C scade la : $0{,}1 - (0{,}03 - 0{,}0115) = 0{,}0815\ \Omega$.

Tensiunea curentului aplicat la 60°C : $20 \times 0{,}0815 = 1{,}63$ V. Numărul de celule alimentate la tensiunea de 220 V : $220/1{,}63 = 135$; *suplimentar* : 35 celule.

13. Să se calculeze consumul de energie electrică pentru acoperirea prin electroliză a 10 piese metalice clindrice, avînd fiecare raza $r = 5$ cm și înălțimea $h = 6{,}32$ cm cu un strat de crom de 0,5 mm grosime, cunoscînd că densitatea cromului este 6,92 $g \cdot cm^{-3}$, tensiunea aplicată băii este 2 V, iar baia conține o soluție apoasă de CrO_3 și H_2SO_4.

Rezolvare. $V_{Cr} = \pi h((r + d)^2 - r^2) = 9{,}972\ \text{cm}^3$; $m_{Cr} = V_{Cr} \times \rho_{Cr} \times 10 = 690$ g.

$$Q_p = \frac{690 \times 96500 \times 6}{0{,}95 \times 52} = 8{,}09 \cdot 10^6 \text{J} \cdot \text{V}^{-1}$$

Consumul de energie electrică la 690 g Cr este :

$$W = 8{,}09 \cdot 10^6 \times 2 = 1{,}618 \cdot 10^7 \text{J} = \frac{1{,}618 \cdot 10^7}{1000 \times 3600} = 4{,}49\ \text{kWh}.$$

8.2.2. Eficiența inhibitorilor de coroziune

Eficiența inhibitorilor folosiți pentru prevenirea coroziunii, exprimată în procente se calculează cu relațiile :

$$Z = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%,\ (8.10)\ ;\ Z = \frac{(V_{cor})_0 - V_{cor}}{(V_{cor})_0} \cdot 100\%,\ (8.11)$$

în care : m_0 și m reprezintă pierderea în greutate a metalului, în absența și respectiv în prezența inhibitorului ; $(V_{cor})_0$ și V_{cor} reprezintă indicele gravimetric în absența și respectiv prezența inhibitorului.

Exemplu de calcul

14. Feniltiourea este un inhibitor folosit în medii acide ($pH < 4$), de exemplu la decaparea metalelor. Pentru testarea eficacității ei s-au introdus două probe metalice confecționate din același metal și cu suprafețe egale, în două soluții cu compoziție identică unde s-au menținut aceeași perioadă de timp. Una din soluțiile acide conține feniltiouree. Probele au înregistrat o scădere în greutate de 0,0008 g în soluția fără inhibitor și respectiv de 0,0001 g în soluție cu inhibitor. Care este eficacitatea inhibitorului?

Rezolvare. $Z = 100\,(0{,}0008 - 0{,}0001)/0{,}0008 = 87{,}5\,\%$.

8.2.3. Calculul protecției cu anozi de sacrificiu

Protecția catodică cu anozi de sacrificiu este metoda de reducere a vitezei de coroziune la valori neglijabile prin polarizare catodică, realizată prin legarea construcției de protejat la un metal mai electronegativ (*anod de sacrificiu*).

Intensitatea I a curentului de protecție furnizat de pila realizată se calculează cu relația:

$$I = \frac{m}{K \times t},\ \text{A} \tag{8.12}$$

în care: m este masa anodului în kg; K este echivalentul electrochimic al metalului din care este confecționat anodul în $\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; t durata de funcționare, în ore, a anodului.

Eficiența funcționării anodului se calculează cu relația:

$$\eta = \frac{Q_p}{Q_t} \cdot 100,\ \% \tag{8.13}$$

unde Q_p este cantitatea de curent disponibilă furnizată de anod, iar Q_t, cantitatea teoretică de curent.

Durata de funcționare a anodului se calculează cu relația:

$$t = \frac{m \times \eta}{8760 \times I \times K},\ \text{ani} \tag{8.14}$$

Exemplu de calcul

15. La protecția catodică a unei instalații metalice se folosesc anozi de magneziu. Să se calculeze curentul furnizat de anod, cunoscînd că greutatea lui este 8,8 kg, durata de funcționare 24 ani, iar eficiența protecției este 90 %.

Rezolvare. $I = \dfrac{m \times \eta \times 10^3}{t \times K \times 8760} = \dfrac{8{,}8 \times 1000 \times 0{,}9 \times 26{,}8 \times 2}{24 \times 24 \times 8760} = 0{,}084\ \text{A}$

8.3. Probleme

1. Pentru reacţia de oxidare a ferului :

$$Fe_{(s)} + 0{,}5O_{2(g)} \rightleftarrows FeO_{(s)}\,; \qquad \Delta H^0_{298} = -63{,}7 \text{ kcal}\,;$$

$$\Delta G^0_{298} = -61{,}4 \text{ kcal}\,;$$

se cunosc expresiile capacităţilor calorice molare :

	C_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—1200 K)
$FeO_{(s)}$	$38{,}00 + 1{,}62 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}738 \cdot 10^5\,T^{-2}$
$Fe_{(s)}$	$3{,}37 + 7{,}1 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}43 \cdot 10^5\,T^{-2}$
$O_{2(g)}$	$8{,}643 + 0{,}202 \cdot 10^{-3}\,T - 1{,}03 \cdot 10^5\,T^{-2}$

Se cere să se calculeze entalpia liberă a reacţiei de oxidare atmosferică a Fe la temperatura de 1000 K şi să se aprecieze sensul reacţiei.

R : -70083 cal < 0 ; oxidarea Fe este posibilă termodinamic.

2. Să se demonstreze că Zn este corodat în mediul acid cu $p\text{H} = 2$, la temperatura de 25°C, concentraţia ionilor trecuţi în soluţie fiind $c_{Zn^{2+}} = 2$ iong/l, presiunea parţială a H_2 degajat fiind 1 at, iar potenţialul standard de electrod : $\varepsilon^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}76$ V.

R : $\Delta G^0_{298} = -122{,}17$ kJ < 0, reacţia decurge spontan în direcţia corodării Zn.

3. Care este sensul de desfăşurare al reacţiei :

$$Sn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows H_{2(g)} + Sn^{2+}_{(aq)}$$

la 298 K şi la presiunea de 1 atm în soluţie acidă ($a_{H^+} = 1$), activitatea ionilor metalici din soluţie fiind $a_{Sn^{2+}} = 2$, iar $\varepsilon^0_{Sn^{2+}|Sn} = -0{,}14$ V.

R : $\Delta G^0_{298} = -25{,}283$ kJ < 0, corodarea Sn este posibilă termodinamic.

4. Să se verifice dacă corodarea Cd în soluţie de AgCl care decurge conform ecuaţiei :

$$Cd + 2AgCl \rightleftarrows CdCl_2 + 2Ag$$

este posibilă termodinamic la 298 K şi să se calculeze funcţiile $\Delta G°$, $\Delta S°$ şi $\Delta H°$ la 298 K, cunoscînd că forţa electromotoare standard a pilei la temperatura dată este 0,675 V, iar coeficientul de temperatură al tensiunii este $9{,}82 \cdot 10^{-5}$ V · K^{-1}.

R : $\Delta G° = -31134$ cal < 0 ; $\Delta S° = 4{,}53$ cal · K^{-1} ; $\Delta H° = -29785$ cal.

5. Să se indice care din următoarele metale : 1) K, 2) Ni, 3) Ti formează pelicule protectoare de oxizi la suprafaţa metalului.

Se cunosc densităţile: $\rho_K = 0{,}86\ g \cdot cm^{-3}$, $\rho_{K_2O} = 2{,}32\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{Ni} = 8{,}9\ g \cdot cm^{-3}$, $\rho_{NiO} = 7{,}45\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{Ti} = 4{,}43\ g \cdot cm^{-3}$; $\rho_{TiO_2} = 4{,}3\ g \cdot cm^{-3}$.

R. $\mathbb{R}$ = 1) $0{,}89 < 1$, nu; 2) $1{,}52 > 1$, da; 3) $1{,}72 > 1$, da.

6. Zincul este un metal amfoter. Ştiind că în reacţia cu HCl se degajă un volum de 1 ml H_2 iar în reacţia cu NaOH se degajă 1,2 ml H_2, ambele volume fiind măsurate în condiţii normale, se cere:

1. Să se scrie ecuaţiile chimice de dizolvare ale Zn.
2. Cantitatea de Zn dizolvată în fiecare reacţie.
3. Produşii de coroziune rezultaţi în fiecare reacţie.
4. Indicii de coroziune ai Zn în cele două medii agresive cunoscînd că suprafaţa plăcuţelor de zinc supusă testelor este egală cu 40 cm^2, iar timpul determinării este 1 h.

R. 1) $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2(I)$; $Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$ (II); 2—I) 0,0029 g; 2—II) 0,0035 g; 3—I) 0,0061 g $ZnCl_2$; 3—II) 0,0096 g $Na_2[Zn(OH)_4]$; 4—I) $0{,}725\ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; 4—II) $0{,}875\ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$.

7. În aerul poluat cu SO_2 în prezenţa umezelii cuprul este atacat conform reacţiei globale:

$$2Cu + SO_2 + H_2O + 0{,}5O_2 \rightarrow Cu_2O + H_2SO_3$$

Oxidul format reacţionează cu SO_2 în prezenţa oxigenului formînd un strat protector de săruri bazice:

$$2Cu_2O + SO_2 + 1{,}5O_2 + 3H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$$

Să se calculeze indicii de coroziune ai Cu cunoscînd că s-a format 0,0452 g sare prin corodarea unei plăcuţe de Cu cu suprafaţa de 50 cm^2 timp de 50 h. Se cunoaşte $\rho_{Cu} = 8{,}92\ g \cdot cm^{-3}$.

R. $0{,}1016\ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; $0{,}1\ mm \cdot an^{-1}$.

8. Cablurile pentru transportul energiei electrice se protejează prin stanare împotriva coroziunii sulfului din stratul izolator de cauciuc. Ştiind că se supune electrolizei o soluţie acidă de $SnSO_4$, timp de o oră, la un curent cu intensitatea de 2 A se cere:

1. Cantitatea de Sn depusă la catod.
2. Concentraţia normală a soluţiei iniţiale, ştiind că s-a consumat jumătate din sarea de staniu iniţială şi că volumul soluţiei este 5 l.

R. 1) 4,4291 g; 2) 0,03 N.

9. Nichelarea pieselor de aluminiu prezintă interes pentru industria constructoare de maşini, deoarece Al se pasivează în contact cu oxigenul atmosferic acoperindu-se cu o peliculă subţire de oxid care împiedică sudarea.

Presupunînd că se supune electrolizei o soluţie de $NiSO_4$ sub o densitate de curent de $3\ A \cdot dm^{-2}$ timp de 2 ore şi că randamentul

de curent este 90%, se cere să se calculeze grosimea stratului de Ni depus ($\rho_{Ni} = 8{,}9\ g \cdot cm^{-3}$).

R: 66,45 μ.

10. Să se calculeze indicii de coroziune pentru aliajul AL 8 de tipul hidronaliu în contact cu o soluție de NaCl. Proba de aliaj are suprafața de 50 cm^2 și masa de 30,0001 g. După 20 h masa plăcuței scade la 30 g datorită corodării. Aliajul conține 90% Al restul Mg. Densitatea lui este $2{,}604\ g \cdot cm^{-3}$.

R. $0{,}001\ g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; $0{,}0034\ mm \cdot an^{-1}$

11. O celulă de electroliză care conține $CuCl_2$ are rezistența de 0,75 Ω. Tensiunea aplicată la bornele celulei este 1,5 V. Se cere:

1. Randamentul de curent știind că prin electroliză s-au depus 0,98 g Cu, timp de 0,5 h.
2. Volumul de clor degajat la anod, măsurat în condiții normale.
3. Consumul de energie electrică pentru depunerea unui gram Cu.

R. 1) 82,72%; 2) 0,346 l; 3) $1{,}53 \cdot 10^{-3}$ kWh.

12. Electronul este un aliaj pe bază de Mg, Zn și Al utilizat în aviație; deși are o rezistență bună la numeroși agenți agresivi este corodat de benzinele etilate. Aceasta impune aditivarea benzinelor etilate cu inhibitori anticorozivi. Să se calculeze eficacitatea unui inhibitor de coroziune, pentru următoarele condiții de testare. Plăcuțele de aliaj au suprafețele egale cu 50 cm^2. După 60 min plăcuța din cuva cu benzină neaditivată are o pierdere în greutate de 0,0004 g. După 180 min plăcuța de aliaj din benzina aditivată are o pierdere în greutate de 0,0001 g.

R. 91,75%.

13. Să se verifice dacă Fe se corodează în soluție alcalină cu $pH = 8{,}5$, aerată, la 25°C. Concentrația ionilor Fe^{2+} trecuți în soluție este 2 $iong \cdot l^{-1}$, iar $p_{O_2} = 1$ atm.

R: F.e.m. a pilei de coroziune este 1,1586 V; da.

14. O conductă de oțel izolată, îngropată în sol este protejată de un anod protector confecționat dintr-o bară de Zn în greutate de 8 kg. Să se calculeze durata de funcționare a anodului, cunoscînd că eficacitatea lui de funcționare este 95%, iar intensitatea medie a curentului furnizat este 30 mA.

R. 23,70 ani.

15. Să se calculeze raportul dintre eficacitățile de funcționare a unui anod de Zn și a unui anod de Mg, care au aceeași greutate. Raportul dintre intensitățile curentului furnizat este $I_{Zn}/I_{Mg} = 1/4$. Se consideră aceeași durată de funcționare a anodului.

R: 0,68.

9. MATERIALE PLASTICE ȘI ELASTOMERI

9.1. Calculul vitezei globale de polimerizare radicalică

Procesele de *polimerizare radicalică* sînt reacţii înlănţuite care decurg în trei etape: *iniţierea*, în care se formează radicalul liber al monomerului, *propagarea* în care se transmite caracterul de centru activ şi *întreruperea* în care dispare caracterul de centru activ.

Pentru procesele de polimerizare în care *întreruperea* are loc prin *recombinarea* sau *disproporţionarea macroradicalilor în creştere* în funcţie de modul de iniţiere, *viteza de polimerizare* se calculează cu una din relaţiile următoare:

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_2\left(\frac{2k_0c_I}{k_3}\right)^{0,5} \cdot c_M \qquad (9.1)$$

aplicată pentru iniţierea favorizată de *iniţiatori*;

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{0,5} \cdot c_M^2 \qquad (9.2)$$

aplicată în cazul iniţierii realizate prin *activarea termică* a moleculelor de monomer;

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_2\left(\frac{k_1 \times I}{k_3}\right)^{0,5} \cdot c_M^{1,5} \qquad (9.3)$$

aplicată pentru iniţierea realizată prin *activarea fotochimică* a monomerului.

S-au notat cu: c_M, concentraţia molară de monomer, c_I, concentraţia molară de iniţiator; k_0 — constanta de descompunere termică a iniţiatorului, k_1 constanta vitezei de iniţiere termică sau fotochimică; k_2 constanta vitezei de propagare a lanţului cinetic de reacţii; k_3 constanta vitezei reacţiei de întrerupere; I — intensitatea luminii din spectrul vizibil sau ultraviolet, absorbită de monomer.

Exemple de calcul

1. Să se calculeze viteza globală a reacției de polimerizare radicalică a acetatului de vinil (AcV) care decurge în soluție, în prezență de 0,01% azoizobutironitril (AIBN), cantitate calculată față de monomer. Șarja inițială conține 215 g acetat de vinil la 1075 ml soluție. Se cunosc valorile constantelor de viteză pentru reacția de descompunere a inițiatorului, de propagare și de întrerupere:

$$k_0 = 4{,}7 \cdot 10^{-7}\ s^{-1},\ k_2 = 2300\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}\ \text{și}$$

$$k_3 = 2{,}9 \cdot 10^{-7} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Rezolvare. $M_{AcV} = 86\ g \cdot mol^{-1},\ M_{AIBN} = 164\ g \cdot mol^{-1}$

$$\frac{215\ g\ AcV}{100\ g\ AcV} \left| \frac{0{,}01\ g\ AIBN}{164\ g\ AIBN} \right| \frac{1\ mol\ AIBN}{164\ g\ AIBN} = 1{,}31 \cdot 10^{-4}\ mol\ AIBN$$

$$c_I = 1{,}31 \cdot 10^{-4} \times \frac{1000}{1075} = 1{,}22 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$c_M = \frac{215}{86} \times \frac{1000}{1075} = 2{,}326\ mol \cdot l^{-1}$$

Se aplică relația (9.1) și rezultă:

$$-\frac{dc_M}{dt} = 2300 \times \left(\frac{2 \times 4{,}7 \cdot 10^{-7} \times 1{,}22 \cdot 10^{-4}}{2{,}9 \cdot 10^{-7}} \right)^{0{,}5} \times 2{,}326 =$$

$$= 1{,}06 \cdot 10^{2}\ mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}.$$

9.2. Calculul compoziției chimice a copolimerilor

Toate proprietățile polimerilor depind de compoziția lor chimică. Aceasta se poate calcula din datele analizei elementare și a grupelor funcționale.

Compoziția instantanee teoretică a polimerilor multicomponenți (copolimeri) se poate calcula cu setul de ecuații diferențiale:

$$x_{m_z} = dx_{M_z} / \sum_{i=1}^{n} dx_{M_i} = \frac{x_{M_z} \cdot \frac{r_{z1}}{r_{1z}} \sum_{i=1}^{n} x_{M_i} \cdot r_{zi}^{-1}}{\sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{n} x_{M_j} \cdot \frac{r_{ji}}{r_{ij}} \cdot (x_{M_i} \cdot r_{ji}^{-1})},\ i = 1, 2, \ldots n \quad (9.4)$$

S-au notat cu: x_{m_z}, fracţia molară instantanee a componentei z în copolimer; x_{M_z} fracţia molară instantanee a componentei z în amestecul de monomeri; r_{ij} constantele de copolimerizare ale perechilor de monomeri din sistem, care exprimă reactivitatea monomerilor.

Compoziţia copolimerilor variază în funcţie de conversie. Un interes practic deosebit prezintă copolimerii cu compoziţie omogenă, ca de exemplu *copolimerii echimoleculari alternanţi* şi *copolimerii azeotropi.*

Compoziţia copolimerilor binari azeotropi (identică cu compoziţia amestecului iniţial de monomeri) este descrisă de ecuaţia:

$$x_{m_1} = x_{M_1} = \frac{r_{21} - 1}{r_{12} + r_{21} - 2} \qquad (9.5)$$

Exemple de calcul

2. Să se calculeze compoziţia exprimată în procente molare a unui copolimer binar obţinut prin copolimerizarea amestecului de acid acrilic (AA) şi acetat de vinil (AcV), polimer cu proprietăţi adezive. Se cunoaşte că la titrarea unui gram copolimer s-au consumat 12,6 ml soluţie 0,5 *N* KOH.

Rezolvare. Unităţile structurale ale celor doi comonomeri din copolimer sînt:

$$-H_2C-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}- \quad ; \quad -H_2C-\underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{CH}}-$$

$$M_{AA} = 72 \text{ u} \qquad M_{AcV} = 86 \text{ u}$$

$$-H_2C-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}- + KOH \rightarrow -H_2C-\underset{\displaystyle COOK}{\underset{|}{CH}}- + H_2O$$

$$\frac{12{,}6 \text{ ml soluţie KOH}}{1} \left| \frac{0{,}5 \text{ E KOH}}{1000 \text{ ml soluţie KOH}} \right| \frac{56 \text{ g KOH}}{1 \text{ E KOH}} \left| \frac{72 \text{ g unităţi AA}}{56 \text{ g KOH}} \right. =$$

$$= 0{,}4536 \text{ g AA}.$$

$0{,}4536 \times 100 = 45{,}36\%$ AA; $100 - 45{,}36 = 54{,}64\%$ AcV

Compoziţia în procente molare este:

$$\frac{45{,}36/72}{45{,}36/72 + 54{,}64/86} \times 100 = 49{,}80\% \text{ AA}; \quad 100 - 49{,}80 = 50{,}2\% \text{ AcV}$$

În limita erorilor experimentale se poate aprecia formarea unui copolimer echimolecular alternant.

3. Prin copolimerizarea metacrilatului de metil (MM) cu stiren (S) se obține un copolimer cu proprietăți optice remarcabile. Se cere :

1. Să se verifice dacă sistemul formează copolimer azeotrop.

2. Să se calculeze compoziția copolimerului care se formează din amestecul de monomeri care conține 60 % mol MM și 40 % mol S.

Se cunosc constantele de copolimerizare : $r_{MM-S} = 0{,}46$; $r_{S-MM} = 0{,}52$.

Rezolvare. 1. Se notează cu indicele 1, metacrilatul de metil și cu 2, stirenul.

$$x_1 = \frac{r_{21} - 1}{r_{21} + r_{12} - 2} = \frac{0{,}52 - 1}{0{,}52 + 0{,}46 - 2} = 0{,}4706 \; ; \; x_2 = 1 - 0{,}4706 = 0{,}5294$$

Pornind de la amestecul care conține 47,06 % mol MM și 52,94 % S se obține un copolimer cu aceeași compoziție și independentă de conversie.

2. Se aplică ecuația (9.4) :

$$x_{m_1} : x_{m_2} = x_{M_1}\left(x_{M_1} + \frac{x_{M_2}}{r_{12}}\right) : x_{M_2}\frac{r_{21}}{r_{12}}\left(\frac{x_{M_1}}{r_{21}} + x_{M_2}\right).$$

$$\begin{cases} x_{m_1} : x_{m_2} = 0{,}6\left(0{,}6 + \dfrac{0{,}40}{0{,}46}\right) : 0{,}4 \times \dfrac{0{,}52}{0{,}46} \times \left(\dfrac{0{,}60}{0{,}52} + 0{,}4\right) \\ x_{m_1} + x_{m_2} = 1. \end{cases}$$

Se obține : $x_{m_1} = 0{,}5565$; $x_{m_2} = 0{,}4435$.

Deci copolimerul conține 55,65 % mol MM și 44,35 % mol S.

9.3. Calculul maselor moleculare medii și al gradului mediu de polimerizare

Polimerii sînt sisteme neomogene din punct de vedere al masei moleculare. Caracterizarea lor completă necesită cunoașterea masei moleculare M_i a fiecărei fracțiuni de n_i macromolecule de masă moleculară identică și stabilirea curbelor de distribuție. Pentru caracterizarea generală este suficientă cunoașterea *valorilor medii ale maselor moleculare*, acestea putînd fi exprimate în mai multe moduri :

$$\textit{Medie numerică} : \overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum M_i\left(\frac{n_i}{\sum_i n_i}\right) = \sum_i \overline{n}_i M_i \qquad (9.6)$$

$$\textit{Medie gravimetrică}: \quad \overline{M}_\omega = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \sum_i \overline{w}_i M_i \tag{9.7}$$

$$\textit{Medie Z} \qquad \overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \tag{9.8}$$

$$\textit{Medie viscozimetrică}: \quad \overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i n_i M_i} \right)^{1/\alpha} \tag{9.9}$$

S-au notat cu : $\overline{n}_i$, fracția molară a macromoleculelor cu masa moleculară M_i ; $\overline{w}_i$, fracția de masă a macromoleculelor cu masa moleculară M_i ; α, exponentul din relația viscozității intrinseci.

Pentru cazul ideal al *polimerilor cu distribuție uniformă* a maselor moleculare :

$$\overline{M}_n = \overline{M}_\omega = \overline{M}_z$$

Pentru *polimeri cu distribuție neuniformă* a maselor moleculare :

$$\overline{M}_z > \overline{M}_\omega > \overline{M}_n$$

Pentru : $\alpha = 1$, $\overline{M}_v = \overline{M}_\omega$; pentru $0 < \alpha < 1$; $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_\omega$

Masa moleculară medie se determină pe baza datelor experimentale prin mai multe metode, aplicabile pentru un anumit interval de valori.

1. *Metoda grupelor terminale* bazată pe analiza de grupe terminale din polimer :

$$\overline{M}_n = z/n_E, \text{ pentru } \overline{M}_n \in (2 \cdot 10^4,\ 4 \cdot 10^4) \tag{9.10}$$

S-a notat cu : z, numărul de grupe terminale din fiecare macromoleculă ; n_E, numărul de echivalenți gram de grupe terminale dintr-un gram probă.

2. *Metoda ebulioscopică și metoda crioscopică*, bazate pe stabilirea variației punctului de fierbere, respectiv de solidificare al soluției reale de polimer față de solventul pur :

$$\overline{M}_n = \frac{K \times c}{(\Delta t)_{c \to 0}}, \text{ unde } c = \frac{m}{m_0} \times 1000 ; \ \overline{M}_{n,max} : 10^4 \tag{9.11}$$

S-au notat cu : K, constanta ebulioscopică sau crioscopică, m, masa în grame de polimer dizolvat ; m_0 — masa în grame de soluție, $(\Delta t)_{c \to 0}$ diferența de temperatură (°C) de fierbere sau de solidificare

dintre soluția de polimer și solventul pur, extrapolată la diluție infinită.

3. *Metoda osmometrică* se bazează pe dependența presiunii osmotice π, de concentrația c a soluției reale de polimer, care este descrisă de ecuația virială:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + \ldots\right) \tag{9.12}$$

În domeniul soluțiilor foarte diluate coeficienții viriali începînd cu A_3 pot fi neglijați și se obține următoarea ecuație simplificată care descrie o dreaptă cu ordonata la origine RTM^{-1}:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c\right) \tag{9.13}$$

Admițînd că la diluție infinită soluția de polimer are comportare ideală, masa moleculară se calculează cu relația:

$$\overline{M}_n \equiv RT\left(\frac{\pi}{c}\right)^{-1}_{c\to 0}, \quad \overline{M}_n \in (10^4,\ 10^6) \tag{9.14}$$

S-au notat cu: A_i — coeficienții viriali, c — concentrația soluției de polimer ($1000\ m/V_0$, unde V_0 este volumul soluției).

4. *Metoda viscozimetrică* se bazează pe determinarea *viscozității intrinseci* $|\eta|$ a soluției de polimer și folosirea unor relații empirice de dependență, dintre care general acceptată este *ecuația lui Mark-Houwink*:

$$|\eta| = K\overline{M}_v^{\alpha} \tag{9.15}$$

unde K și α sînt constante care depind de natura polimerului și solventului (tabelul 9.1); $|\eta|$ viscozitatea intrinsecă a soluției de polimer.

Pentru caracterizarea soluțiilor de polimeri se folosesc următoarele mărimi:

viscozitatea relativă: $\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \simeq t/t_0$ (9.16)

viscozitatea specifică: $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ (9.17)

viscozitatea intrinsecă: $|\eta| = (\eta_{sp}/c)_{c\to 0}$ (9.18)

S-au notat cu: t și t_0, timpul de curgere a soluției, respectiv solventului, între reperele viscozimetrului; η și η_0, viscozitatea soluției de polimer și respectiv solventului.

Pentru compararea heterogeneității moleculare a diferiților polimeri se definește *indicele de polimolecularitate*:

$$I = \overline{M}_w/\overline{M}_n \tag{9.19}$$

Tabelul 9.1

Valorile constantelor K și α din relația empirică $[\eta] = KM^{\alpha}$ pentru diferite sisteme polimer-solvent

Polimer	Solvent	Temperatura °C	$M \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{2}$	α
Poliacrilonitril	Dimetilfuran	25	4,8—270	1,66	0,81
Policaprolactamă	H_2SO_4 40 %	25	3 —13	5,92	0,69
Polietilenă de joasă presiune	Tetralină	120	50 —1100	2,34	0,78
Polietilenă de înaltă presiune	p-Xilen	75	1—76	1,35	0,63
		81	9—215	10,5	0,63
Policlorură de vinil	Ciclohexanonă	25	19—150	0,204	0,56
			70—125	0,137	1
			30—125	0,143	1
Poliacetat de vinil	Acetonă	30	68—680	1,74	0,70
Polialcool vinilic	Apă	25	6—21	2	0,76
Polimetacrilat de metil	Benzen	25	70—6300	0,468	0,77
Polipropenă	Decalina	135	100—1000	1	0,8
Polistiren	Metil-etil-cetonă	25	3—1700	3,9	0,57
	Toluen	25	3—1700	1,7	0,69
Polistiren stereoregulat	Toluen	30	33—370	1,1	0,73

Gradul mediu de polimerizare $\overline{P}$ care reprezintă numărul mediu de unități structurale se calculează cu relația:

$$\overline{P} = \overline{M}/m \qquad (9.20)$$

unde m este masa moleculară a unității structurale din polimerul cu masa moleculară medie $\overline{M}$.

Exemple de calcul

4. Să se calculeze masa moleculară medie și gradul mediu de polimerizare al polioximetilenei a cărei analiză indică un conținut de 0,136 % OH.

Rezolvare. O macromoleculă cu formula chimică $HO-[CH_2-O]_n-CH_2OH$ conține două grupe terminale OH.

$$\frac{1\text{ g polimer}}{100\text{ g polimer}} \left| \frac{0{,}136\text{ g OH}}{17\text{ g OH}} \right| \frac{1\ E\ \text{OH}}{} = 8 \cdot 10^{-5}\ \text{val OH}.$$

Se aplică relația (9.10): $\overline{M}_n = 2/8 \cdot 10^{-5} = 2{,}5 \cdot 10^4$ u; rezultă: $P = 2{,}5 \cdot 10^4/30 = 833$.

5. Să se caracterizeze o polietilenă prin masă molară medie numerică și prin indice de polimolecularitate, cunoscînd că la deter-

minarea masei moleculare prin metoda ebulioscopică s-a obținut $(\Delta t/c)_{c\to 0} = 2{,}25 \cdot 10^{-4}$°C · kg solvent/g polimer. Constanta ebulioscopică a toluenului folosit ca solvent este 3,29 °C · kg solvent · mol^{-1}. Masa molară medie a polimerului, determinată prin difuzia luminii este 21933 g · mol^{-1}.

Rezolvare. $\overline{M}_n = \dfrac{K}{(\Delta t/c)_{c\to 0}} = \dfrac{3{,}29}{2{,}25 \cdot 10^{-4}} = 14622$ g · mol^{-1}.

$$\overline{P} = \frac{\overline{M}_n}{m} = \frac{14622}{30} = 487\,; \quad I = \frac{\overline{M}_\omega}{\overline{M}_n} = \frac{21933}{14622} = 1{,}5.$$

6. Să se caracterizeze polidispersia după masa moleculară a unei polibutadiene prin indicele de polimolecularitate, cunoscînd că masa moleculară medie gravimetrică $\overline{M}_\omega = 187183$ u. Pentru determinarea masei molară numerice s-a folosit metoda osmometrică. Determinările s-au efectuat la 60°C. S-au obținut următoarele rezultate :

c, g · cm^{-3}	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$
π, atm	$3{,}96 \cdot 10^{-4}$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}56 \cdot 10^{-3}$

Rezolvare. Se calculează π/c la diferite concentrații :

c, g · cm^{-3}	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$
π/c, atm · $cm^3 \cdot g^{-1}$	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$	$2{,}47 \cdot 10^{-1}$	$2{,}67 \cdot 10^{-1}$	$2{,}89 \cdot 10^{-1}$	$3{,}27 \cdot 10^{-1}$

Se reprezintă grafic funcția $\pi/c = f(c)$ și se obține o dreaptă cu ordonata la origine $(\pi/c)_{c\to 0} = RT/M_n = 0{,}2$ atm · $cm^3 \cdot g^{-1}$ (fig. 9.1).

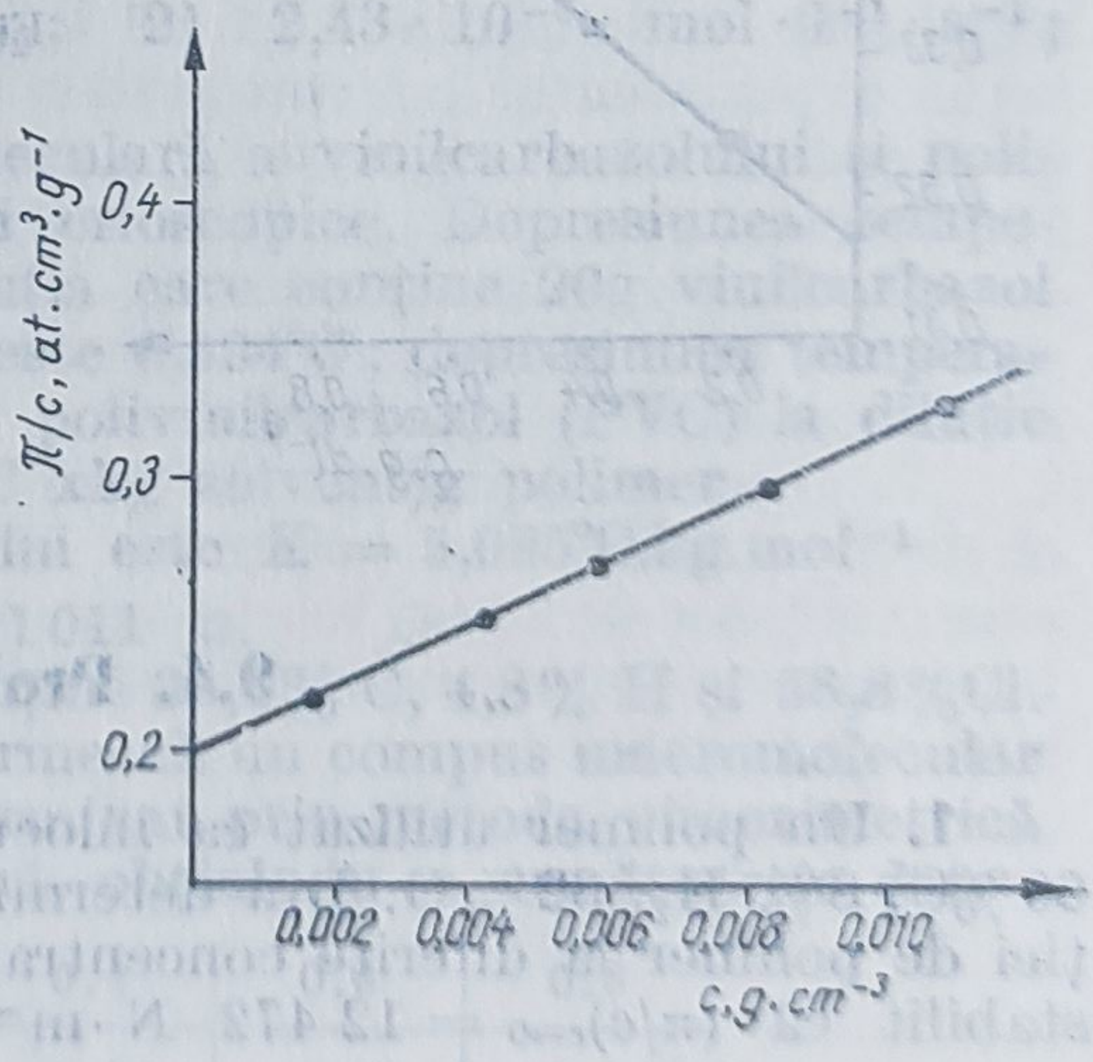


Fig. 9.1. Dependența $\pi/c = f(c)$.

Deci : $\bar{M}_n = 82{,}06 \times 333/0{,}2 = 136630\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rezultă : $I = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 187183/136630 = 1{,}37$.

7. Să se calculeze masa moleculară medie a polistirenului folosind metoda viscozimetrică. Măsurătorile efectuate la 25°C, în soluție de toluen au condus la următoarele rezultate :

c, g · dl^{-1}	0,2	0,4	0,6	0,8
η_{rel}	1,065	1,133	1,205	1,280

Ecuația Mark-Houwink pentru polistiren este :

$|\eta| = 1{,}7 \cdot 10^{-4} M^{0{,}69}$, dl · g^{-1}

Rezolvare. Se calculează :

c, g · dl^{-1}	0,2	0,4	0,6	0,8
$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$, dl · g^{-1}	0,065	0,133	0,205	0,280
η_{sp}/c, dl · g^{-1}	0,325	0,333	0,342	0,350

Se reprezintă grafic funcția $\eta_{sp}/c = f(c)$ și se obține o dreaptă cu ordonata la origine $|\eta| = 0{,}316$ dl. g^{-1} (fig. 9.2).

Rezultă : $0{,}316 = 1{,}7 \cdot 10^{-4}\ \bar{M}_v^{0{,}69}$; $\bar{M}_v = 54705u$.

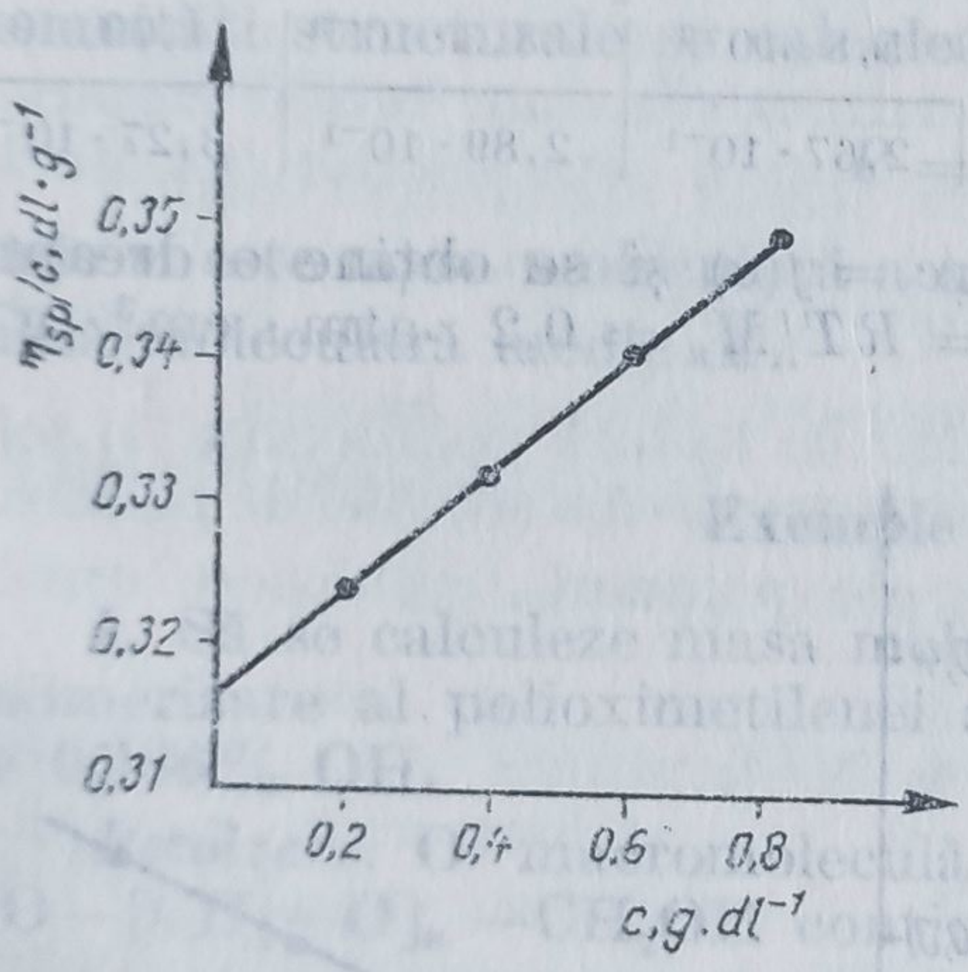


Fig. 9.2. Dependența $\eta_{sp}/c = f(c)$.

9.4. Probleme

1. Un polimer utilizat ca înlocuitor al sticlei silicatice conține 60%C, 8% H_2, 32% O. Din determinarea presiunii osmotice a soluției de polimer la diferite concentrații și la temperatura de 27°C s-a stabilit că $(\pi/c)_{c \to 0} = 12\,472\ \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Vîscozitatea intrinsecă determinată la 27°C pentru soluția de polimer în cloroform este $|\eta| = 1{,}05$ dl.g^{-1}. Constantele din ecuația Mark-Houwink sînt: $K = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$ dl.g^{-1} și $\alpha = 0{,}8$. Se cere:

1. Formula moleculară a polimerului.
2. Masa moleculară medie vîscozimetrică; să se aprecieze care din mărimile M_n și M_v este mai mare.

R. 1) $(C_5H_8O_2)_{2000}$; 2) $\overline{M}_v = 266030$ u; $\overline{M}_n < \overline{M}_v$

2. Un monomer vinilic cu substituent aromatic are compoziția exprimată în rapoarte de masă C : H = 1 : 1 și masa moleculară 104 u. Prin polimerizare se obține un compus macromolecular, a cărui masă moleculară a fost determinată crioscopic în benzen. Depresiunea temperaturii de solidificare la diluție infinită $(\Delta t/c)_{c\to 0} = 5{,}065 \cdot 10^{-5}$ °C·kg solvent/g polimer, iar constanta crioscopică a benzenului este 5,065 °C. kg mol^{-1}.

Polimerizarea a fost condusă în soluție de benzen în prezența de 0,1% peroxid de benzoil (calculat față de monomer). Concentrația soluției de polimer este 2 mol · l^{-1}. Se cere să se calculeze:

1. Masa moleculară a polimerului și formula moleculară.
2. Viteza reacției de polimerizare, considerînd că întreruperea are loc prin recombinarea macroradicalilor. Se cunosc valorile constantelor de viteză: $k_0 = 2.10^{-6}$ s^{-1}, $k_2 = 176$ l.mol^{-1} s^{-1}; $k_3 = 72.10^6$ l · mol^{-1} · s^{-1}.
3. Cantitatea de sulf necesară pentru vulcanizarea a 200 kg cauciuc obținut la copolimerizarea monomerului cu butadienă. Se cunoaște că la vulcanizare numai 10% molare din dublele legături existente în copolimer reacționează cu sulful și că pentru o dublă legătură sînt necesari în medie 2 atg S. Conținutul de butadienă din copolimer este 81%.

R. 1) $M_n = 10^5$u; $(C_8H_8)_{962}$; 2) $2{,}43 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1} · s^{-1}; 3) 19,2 kg.

3. Să se calculeze masa moleculară a vinilcarbazolului și polivinilcarbazolului din determinări crioscopice. Depresiunea temperaturii de solidificare pentru soluția care conține 20g vinilcarbazol (VC) dizolvat în 1 000 g benzen este 0,524°C; depresiunea temperaturii de solidificare a soluției de polivinilcarbazol (PVC) la diluție infinită este $(\Delta t/c)_{c\to 0} = 0{,}00046$°C xkg solvent/g polimer. Constanta crioscopică a benzenului este $K = 5{,}065$°C.kg.mol^{-1}

R. $\overline{M}_{VC} = 193{,}3$u; $\overline{M}_{PVC} = 11\,011$ u.

4. Un monomer vinilic (1) conține 38,4% C, 4,8% H și 56,8%Cl. Prin polimerizare în emulsie se formează un compus macromolecular a cărui masă moleculară s-a determinat prin metoda viscozimetrică la 30°C în soluție de ciclohexanonă, obținîndu-se următoarele date:

c, g · dl^{-1}	0,2	0,4	0,6	0,8
η_{sp}, dl · g^{-1}	0,28	0,64	1,02	1,6

Vîscozitatea intrinsecă este descrisă de ecuația Mark-Houwink: $|\eta| = 1{,}43 \cdot 10^{-5} \overline{M}_v$, dl · g^{-1}. Să se calculeze:

1. Formula moleculară a monomerului cunoscînd că masa lui moleculară este 62,5 u.

2. Masa moleculară medie a polimerului.

3. La prelucrarea pe valț a polimerului, în absența unui stabilizator termic se degajă 0,028 m^3 HCl măsurați în condiții normale. Cu ce cantitate de stearat de plumb $Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$ trebuie stabilizat polimerul pentru a evita descompunerea termică?

4. Compoziția în procente molare a copolimerului obținut prin polimerizarea unui amestec echimolecular de monomer (1) cu clorura de viniliden (2). Constantele de copolimerizare sînt: $r_{12} = 0{,}3$; $r_{21} = 3{,}2$.

R. 1) C_2H_3Cl, $H_2C = CHCl$; 2) $\overline{M}_v = 83916$ u; 3) 0,483 kg; 4) 23,63 % unități de monomer (1), 76,37 % unități monomer (2).

5. Un compus vinilic cu substituent aromatic conține 69,31 % C, 5,06 % H și 25,63 % Cl. Prin polimerizare radicalică inițiată termic la 60°C în emulsie se obține un polimer cu masa moleculară $\overline{M}_n = 41550$ u. Se cere: 1. Formula moleculară a monomerului știind că masa lui moleculară este 138,5 u.

2. Formula moleculară a polimerului.

3. Viteza de polimerizare cunoscînd constantele de viteză: $k_1 = 14{,}5 \cdot 10^{-6}$ s^{-1}; $k_2 = 432$ l · mol^{-1} s^{-1}; $k_3 = 19{,}6 \cdot 10^{-7}$ l · mol^{-1} · s^{-1} și concentrația de monomer din emulsie $c_M = 2$ mol · l^{-1}.

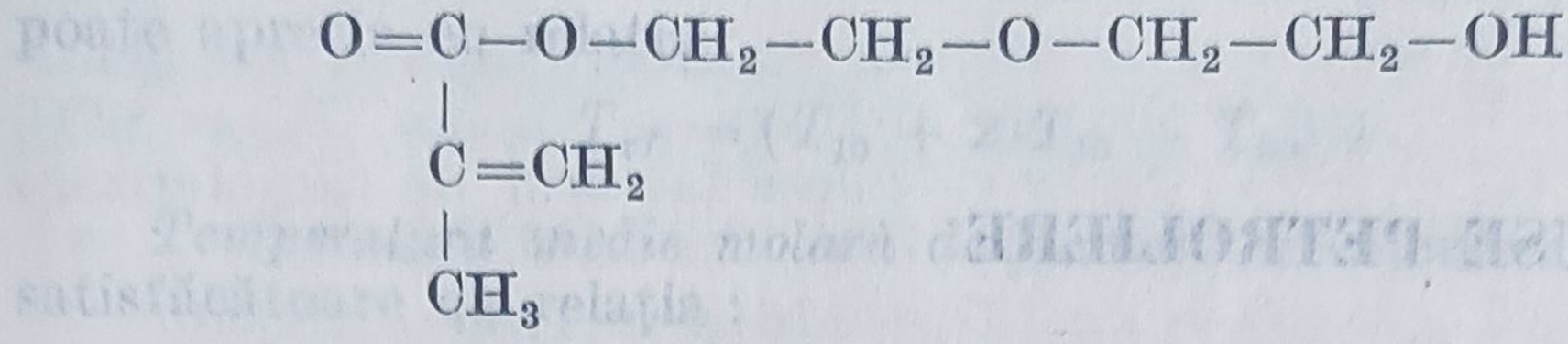
R. 1) C_8H_7Cl; 2) $(C_8H_7Cl)_{300}$; 3) $4{,}7 \cdot 10^3$ mol^{1,5}l$^{-1,5}$ s^{-1}.

6. Să se stabilească compoziția chimică exprimată în procente molare a compusului macromolecular obținut prin copolimerizarea acidului metacrilic (1) cu stiren (2), cunoscînd că la titrarea a 2 g copolimer se consumă 17,4 ml 0,5 *N* KOH. Să se compare rezultatul experimental cu compoziția teoretică, cunoscînd constantele de copolimerizare $r_{12} = 0{,}7$; $r_{21} = 0{,}15$. Amestecul inițial conține 20 % acid metacrilic și 80 % stiren (procente molare).

R. Experimental: 42,13 % acid metacrilic și 57,87 % stiren; teoretic: 42,34 % acid metacrilic, 57,66 % stiren; există concordanță în limita erorilor experimentale.

7. Dimetacrilatul de dietilenglicol este un monomer folosit la obținerea adezivilor anaerobi, cu mari perspective în industria construcțiilor de utilaj tehnologic. Prin sinteză, monomerul se obține în amestec cu monoesterul. Formulele structurale ale celor doi esteri sînt următoarele:

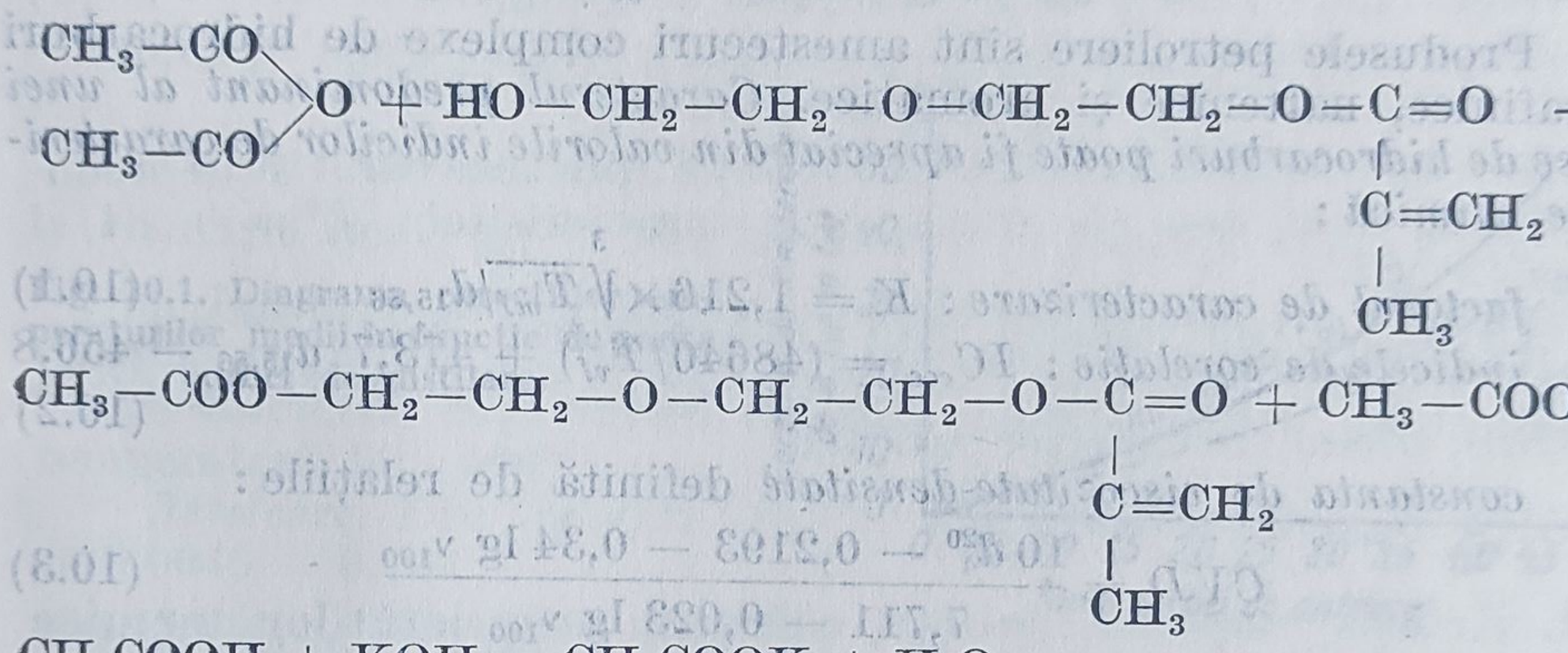
dimetacrilat de dietilenglicol (DE)



monometacrilat de dietilenglicol (ME)

Compoziţia amestecului se determină prin dozarea grupelor hidroxil din monoester prin reacţia cu anhidridă acetică, urmată de titrarea acidului format cu soluţie bazică.

Cunoscînd reacţiile care stau la baza dozării :



$$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O,$$

se cere să se calculeze compoziţia amestecului exprimată în procente de masă, cunoscînd că la titrarea unei probe de 0,5326 g amestec s-au consumat 5 ml soluţie 0,1 *N* KOH.

R. 16,34% ME, 83,66% DE.

10. PRODUSE PETROLIERE

10.1. Indici de caracterizare chimică

Produsele petroliere sînt amestecuri complexe de hidrocarburi parafinice, naftenice şi aromatice. *Caracterul predominant al unei clase de hidrocarburi poate fi apreciat din valorile indicilor de caracterizare chimică*:

factorul de caracterizare: $K = 1{,}216 \times \sqrt[3]{T_{mf}}/d_{15,56}$ (10.1)

indicele de corelaţie: $IC_{cor} = (48640/T_{vf}) + 473{,}7\ d_{15,56} - 456{,}8$ (10.2)

constanta de viscozitate-densitate definită de relaţiile:

$$CVD = \frac{10\,d_4^{20} - 0{,}2193 - 0{,}34 \lg \nu_{100}}{7{,}711 - 0{,}023 \lg \nu_{100}} \quad (10.3)$$

$$CVD = \frac{10\,d_4^{20} - 1{,}723 - 0{,}7 \lg \nu_{50}}{8{,}202 - 0{,}578 \lg \nu_{50}} \quad (10.4)$$

S-au notat cu: T_{vf}, temperatura medie volumetrică de fierbere în K; T_{mf}, temperatura medie molară de fierbere în K; ν_{100} şi ν_{50} viscozităţile cinematice în cSt, la temperaturile de 100, respectiv 50°C; d_4^{20} densitatea relativă a produsului petrolier la 20°C, în raport cu apa distilată la temperatura de 4°C; $d_{15,16}$, densitatea relativă a produsului petrolier la 15,56°C în raport cu apa distilată la aceeaşi temperatură (prescurtare de la $d_{15,56}^{15,56}$).

Factorul de caracterizare K variază între 9,5 (produse cu caracter aromatic) şi 12,8 (produse cu caracter parafinic).

În scara de valori 0—100, $IC_{cor} < 25$ indică caracterul parafinic, $IC_{cor} > 75$ indică caracterul aromatic şi $25 < IC_{cor} < 75$ indică caracterul predominant naftenic al fracţiunii petroliere.

Indicele CVD variază între 0,725 (pentru produse cu caracter parafinic) şi 0,98 (pentru produse cu caracter aromatic).

Temperatura medie volumetrică se calculează cu relaţia:

$$T_{vf} = \frac{1}{9} \sum_{i}^{9} T_{fi} \quad (10.5)$$

unde T_{fi} reprezintă temperatura la care distilă $i\%$ volumetrice din fracţiunea petrolieră. În calcule tehnice mai puţin precise T_{vf} se poate aprecia cu relaţia:

$$T_{vf} = (T_{10} + 2\,T_{50} + T_{90})/4 \qquad (10.6)$$

Temperatura medie molară de fierbere se calculează cu precizie satisfăcătoare cu relaţia:

$$T_{mf} = T_{vf} - b \qquad (10.7)$$

unde b este coeficientul de corecţie stabilit în funcţie de pantă, tg α a curbei de distilare (fig. 10.1).

$$\text{tg}\,\alpha = (t_{90} - t_{10})/80,\ \text{grd/1\% vol} \qquad (10.8)$$

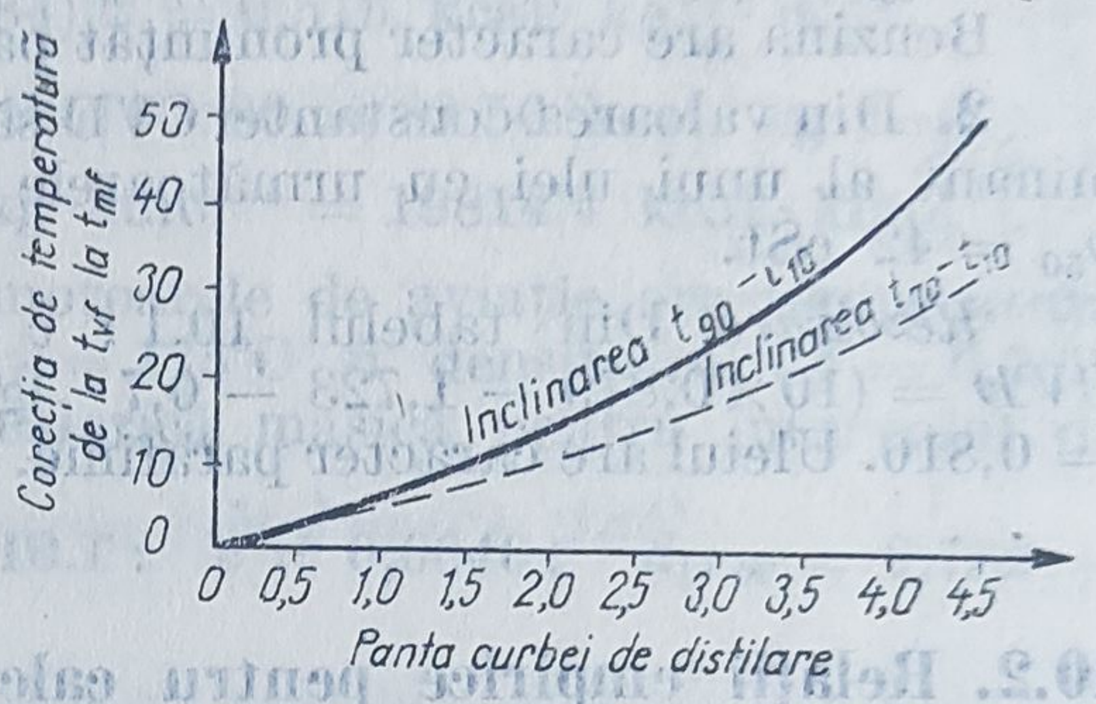


Fig. 10.1. Diagrama corecţiilor temperaturilor medii în funcţie de panta curbei de distilare.

Pentru transformarea densităţii d_4^{20} în $d_{15,56}$ se aplică relaţia:

$$d_4^{20} = d_{15,56} - c \qquad (10.9)$$

unde c este factorul de corecţie (tabel 10.1).

Tabelul 10.1

Transformarea densităţii $d_{15,56}$ în d_4^{20} şi invers

$d_{15,56}$	Factor de corecţie pentru $d_{15,56}$	$d_{15,56}$	Factor de corecţie pentru $d_{15,56}$
0,700—0,710	0,0051	0,830—0,840	0,0044
0,710—0,720	0,0050	0,840—0,850	0,0043
0,720—0,730	0,0050	0,850—0,860	0,0042
0,730—0,740	0,0049	0,860—0,870	0,0042
0,740—0,750	0,0049	0,870—0,880	0,0041
0,750—0,760	0,0048	0,880—0,890	0,0041
0,760—0,770	0,0048	0,890—0,900	0,0040
0,770—0,780	0,0047	0,900—0,910	0,0040
0,780—0,790	0,0046	0,910—0,920	0,0039
0,790—0,800	0,0046	0,920—0,930	0,0038
0,800—0,810	0,0045	0,930—0,940	0,0038
0,810—0,820	0,0045	0,940—0,950	0,0037
0,820—0,830	0,0044		

Exemple de calcul

1. O benzină destinată motoarelor cu ardere internă are densitatea $d_4^{20} = 0{,}735$. Din curba de distilare se cunosc $T_{10} = 82°C$, $T_{50} = 127°C$, $T_{90} = 176°C$. Să se calculeze factorul de caracterizare și indicele de corelație și să se aprecieze caracterul benzinei.

Rezolvare. $T_{vf} = (82 + 2 \times 127 + 176)/4 = 128°C$.

Panta curbei de distilare : $\text{tg}\,\alpha = (176 - 82)/80 = 1{,}18°/1\,\%$ vol.

Din figura 10.1 pentru $\text{tg}\,\alpha = 1{,}18$ rezultă $b = 5°C$; $T_{mf} = 128 - 5 = 123°C$.

Din tabelul 10.1 : $c = 0{,}0049$; $d_{15,56} = 0{,}735 + 0{,}0049 = 0{,}74$.

Deci : $K = 1{,}216 \sqrt[3]{123 + 273}/0{,}74 = 12{,}06$.

$IC_{cor} = (48640/(128 + 273)) + 473{,}7 \times 0{,}74 - 456{,}8 = 15{,}04$.

Benzina are caracter pronunțat parafinic.

2. Din valoarea constantei CVD să se aprecieze caracterul predominant al unui ulei cu următoarele caracteristici : $d_4^{20} = 0{,}884$ și $\nu_{50} = 42$ cSt.

Rezolvare. Din tabelul 10.1 : $c = 0{,}0046$; deci $d_4^{20} = 0{,}879$.

$CVD = (10 \times 0{,}879 - 1{,}723 - 0{,}7 \lg 42)/(8{,}202 - 0{,}578 \lg 42) = 0{,}816$. Uleiul are caracter parafinic.

10.2. Relații empirice pentru calculul proprietăților termice

Proprietățile aditive ale amestecurilor de substanțe se pot calcula cu relații de mediere dacă se cunoaște compoziția chimică. Datorită complexității structurii chimice a produselor petroliere, calcularea valorilor absolute ale parametrilor fizici este dificilă și laborioasă, ceea ce impune deseori folosirea relațiilor empirice.

Capacitățile calorice masice C_p la temperatura t se pot calcula cu următoarele relații empirice aplicabile pentru *fracțiuni petroliere în stare de vapori* :

$$C_p = \frac{4 - d_{15,56}}{3583}(t + 390)(0{,}12\,K - 0{,}41),\ \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot °\text{C}^{-1} \qquad (10.10)$$

și pentru *fracțiuni petroliere lichide* :

$$C_p = (0{,}7072 - 0{,}318\ d_{15,56}) + (0{,}00147 - 0{,}00054\ d_{15,56}) \times \times (0{,}055\ K + 0{,}35) \times t,\ \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot °\text{C}^{-1} \qquad (10.11)$$

Ambele relații țin seama de compoziția chimică a fracțiunii prin intermediul factorului de caracterizare.

Exemplul de calcul

3. Să se calculeze variația entalpiei care însoțește încălzirea de la 20 la 100°C a 2 kg motorină cu densitatea $d_{15,56} = 0{,}805$, $T_{mf} = 563$ K și masa moleculară medie $\overline{M} = 240$ kg · kmol^{-1}.

Rezolvare. $K = 1{,}216 \sqrt[3]{T_{mf}}/d_{15,56} = 1{,}216 \sqrt[3]{563}/0{,}805 = 12{,}47$

$$C_p = (0{,}7072 - 0{,}318 \times 0{,}805) + (0{,}00147 - 0{,}00054 \times 0{,}805) \times$$
$$(0{,}055 \times 12{,}47 + 0{,}35) \times t = 0{,}4512 + 0{,}001072\, t.$$

$(C_p)_{20} = 0{,}4726$ kcal · kg^{-1} · °C^{-1}; $(C_p)_{100} = 0{,}5584$ kcal · kg^{-1} · °C^{-1}

$$\overline{C_p} = (0{,}4726 + 0{,}5584)/2 = 0{,}516 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot {}^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\Delta H = m \times \overline{C_p} \times \Delta t = 2 \times 0{,}516 \times 80 = 82{,}56 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} =$$
$$= 82{,}56 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \times 240 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1} = 19814{,}4 \text{ kcal} \cdot \text{kmol}^{-1}.$$

4. Petrolul pentru turbomotoarele de aviație are temperatura molară medie de fierbere $t_{mf} = 175$°C și densitatea $d_4^{20} = 0{,}782$. Să se calculeze capacitatea calorică masică pentru intervalul de temperatură 20—400°C.

Rezolvare. Din tabelul 10.1: $c = 0{,}0046$; $d_{15.56} = 0{,}782 + 0{,}0046 = 0{,}787$

$$K = 1{,}216 \sqrt[3]{175 + 273}/0{,}787 = 11{,}82.$$

Capacitatea calorică masică a vaporilor de petrol este:

$$C_p = \frac{4 - 0{,}787}{3583}(t + 390) \times (0{,}12 \times 11{,}82 - 0{,}41).$$

Se calculează capacitățile calorice masice pentru temperaturile 200, 250, ... 400 distanțate la intervalul de 50°C. Rezultă:

t, °C	200	250	300	350	400
C_p, kcal · kg^{-1} · °C^{-1}	0,5335	0,5787	0,6239	0,6691	0,7143

Se admite că variația capacității calorice între două valori vecine este liniară (fig. 10.2). Conform definiției:

$$\overline{C_p}\Big|_{t_1}^{t_2} n\Delta t = \Delta t \left(\frac{C_{p_1} + C_{p_2}}{2} + \frac{C_{pa} + C_{pb}}{2} + \ldots + \frac{C_{p_{n-1}} + C_{p_2}}{2} \right)$$

$$\overline{C_p}\Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{n} \left(\frac{C_{p_1} + C_{p_2}}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} C_{pi} \right) \qquad (10.12)$$

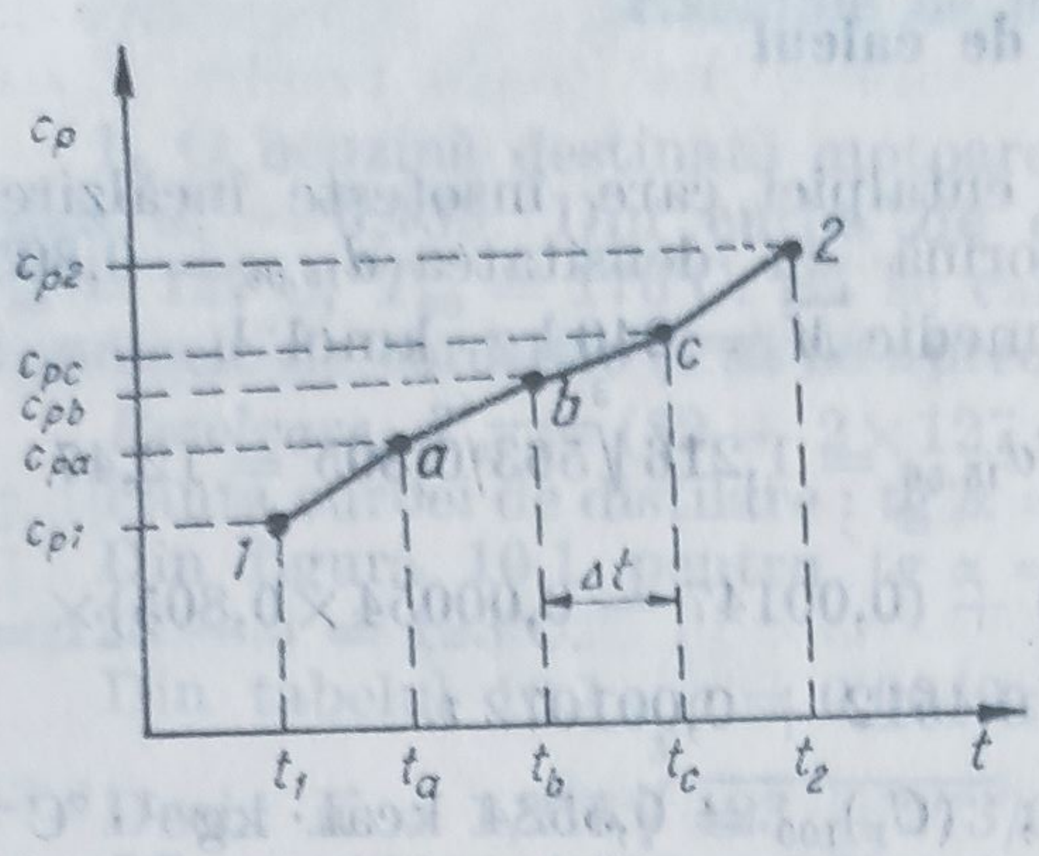


Fig. 10.2. Dependența $C_p = f(t)$.

unde n reprezintă numărul de intervale Δt.

Rezultă : $\overline{C}_p \Big|_{200}^{400} = \frac{1}{4}\left(\frac{0{,}5335 + 0{,}7143}{2} + 0{,}5787 + 0{,}6239 + 0{,}6691\right) =$

$= 0{,}6239 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} : {}^\circ\text{C}^{-1}$.

10.3. Proprietăți optice și electrice

Indicele de refracție este definit prin raportul dintre sinusul unghiului de incidență β_i și sinusul unghiului de refracție β_r :

$$n = \sin \beta_i / \sin \beta_r \tag{10.13}$$

Indicele de refracție se determină de obicei în lumina monocromatică (linia galbenă D din spectrul sodiului). Temperatura la care se face determinarea se notează ca exponent n_D^t.

Refracția specifică r este definită de *relația Lorentz-Lorenz* :

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \tag{10.14}$$

în care indicele de refracție n și densitatea d sînt determinate la aceeași temperatură.

Refracția molară R_m este produsul dintre refracția specifică și masa molară a produsului :

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\overline{M}}{d} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \tag{10.15}$$

unde N este numărul lui Avogadro, iar α, polarizabilitatea moleculei. Această mărime este independentă de temperatură, presiune și de starea de agregare.

Refracția molară este o proprietate aditivă, care se poate calcula prin însumarea *refracțiilor de legătură* din moleculă (tab. 10.2).

Tabelul 10.2

Refracții de legătură covalentă R pentru calculul refracțiilor moleculare

Legtăură	R	Legătura	R	Legătura	R	Legătura	R
C—H	1,676	C...C (aromatic)	2,688	C=O (metil cetone)	3,49	S—S	8,11
C—C	1,296	C_6H_5	24,508	C—S	4,61	S—O	4,94
C=C	4,17	C—F	1,44	C=S	11,91	S → O	−0,20
C≡C (terminal)	5,87	C—Cl	6,51	C—N	1,57	N—H	1,76
C≡C	6,24	C—Br	9,39	C=N	3,76	N—O	2,43
C—C (ciclopropan)	1,49	C—I	14,61	C≡N	4,82	N → O	1,78
C—C (ciclobutan)	1,37	C—O (alcooli, eteri)	1,54	O—H(alcooli)	1,66	N=O	4
C—C (ciclopentan)	1,26	C—O(esteri)	1,46	O—H (acizii)	1,80	N—N	1,99
C—C (ciclohexan)	1,27	C=O	3,32	S—H	4,80	N=N	4,12

Empiric s-a stabilit o relație între indicele de refracție n_D^{20} și densitatea relativă:

$$n_D^{20} = \frac{69{,}87\ d_4^{20} - 0{,}4044\ A \times d - 0{,}797\ A + 136{,}566}{5{,}543\ d_4^{20} - 0{,}746\ A + 126{,}683} \qquad (10.16)$$

unde $A = 10^5 \times A_1$. Coeficienții de temperatură ai densității, A_1 se stabilesc în funcție de masa moleculară medie a fracțiunii petroliere (tabelul 10.3).

Tabelul 10.3

Dependența coeficienților de densitate de masa moleculară

Masa moleculară	$A_1 \times 10^5$	$A_2 \times 10^7$	Masa moleculară	$A_1 \times 10^5$	$A_2 \times 10^7$
72	97,5	8,1	353	65	−1,3
100	86,8	5,0	423	63,4	−1,8
128	80,5	3,2	493	62,1	−2,1
156	76,3	2,0	563	61,3	−2,3
184	73,2	1,1	633	60,6	−2,5
240	69,5	0	703	60,1	−2,7
282	67,6	−0,6	844	59,3	−2,9

Constanta dielectrică ε este o măsură a proprietăților electrice ale substanței, definită prin raportul dintre capacitatea C a condensatorului care conține substanța ca dielectric și capacitatea condensatorului în vid C_0:

$$\varepsilon = C/C_0 \qquad (10.17)$$

Polarizația molară care exprimă formarea dipolilor temporari și orientarea lor sub acțiunea cîmpului electric este definită de relația:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}, \ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (10.18)$$

Dependența polarizației molare de temperatură este descrisă de relația:

$$P_M = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\,kT}\right), \ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (10.19)$$

unde: N — numărul lui Avogadro, α, polarizabilitatea, μ, momentul de dipol al moleculei, k constanta lui Boltzmann.

Termenul $4\pi N\alpha/3$ numit polarizație molară indusă P_0 reprezintă suma polarizației electronice și atomice.

Momentul de dipol al unei substanțe se calculează fie cu ecuația (10.19) măsurînd polarizația molară la diferite temperaturi, fie cu relația:

$$\mu = 0{,}0128\sqrt{(P_M - P_E - P_A)\,T} \text{ sau } \mu = 0{,}0128\sqrt{(P_M - P_E)\,T}, \ \text{D} \qquad (10.20)$$

unde T este temperatura absolută. Polarizația atomică P_A poate fi neglijată, fiind foarte mică în raport cu polarizația electronică P_E.

Exemple de calcul

5. Să se calculeze refracția molară a unui ulei provenit din distilarea păcurii, care are $\overline{M} = 457$ u, $d_4^{20} = 0{,}9081$ și $n_D^{20} = 1{,}5051$.

Rezolvare. $R_m = \dfrac{1{,}5051^2 - 1}{1{,}5051^2 + 2} \times \dfrac{457}{0{,}9081} = 149{,}291 \ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. Să se calculeze refracția molară a: 1) etilciclohexanului; 2) etilbenzenului și 3) stirenului, folosind următoarele valori ale refracțiilor de legătură.

$R_{C-C} = 1{,}296$, $R_{C-H} = 1{,}676$, $R_{C=C} = 4{,}17$; $R_{C=C(\text{aromatic})} = 2{,}688$, $R_{C-C(\text{ciclohexan})} = 1{,}27$.

Rezolvare. 1) $R_m = 16\,R_{C-H} + 2\,R_{C-C} + 6\,R_{C-C\,(\text{ciclohexan})} = 16 \times$ $\times 1{,}676 + 2 \times 1{,}296 + 6 \times 1{,}27 = 37{,}028 \ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2) $R_m = 6\ R_{C=C\ (aromatic)} + 2\ R_{C-C} + 10\ R_{C-H} = 6 \times 2{,}688 + 2 \times$
$\times 1{,}296 + 10 \times 1{,}676 = 35{,}480\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

3) $R_m = 6\ R_{C=C(aromatic)} + R_{C-C} + R_{C=C} + 8\ R_{C-H} = 6 \times 2{,}688 +$
$+ 1{,}296 + 4{,}17 + 8 \times 1{,}676 = 35{,}002\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

7. Să se calculeze polarizaţia molară indusă P_0 pentru o fracţiune petrolieră cunoscînd masa moleculară medie $\overline{M} = 156$ şi $d_4^{20} = 0{,}8$.

Rezolvare. Din tabelul 10.3 rezultă: $A_1 = 76{,}3 \cdot 10^{-5}$. Se calculează n_D^{20} şi se aplică *relaţia lui Maxwell*: $\varepsilon = (n_D^{20})^2$. La trecerea luminii printr-o substanţă se produce numai polarizaţie electronică.

$$n_D^{20} = \frac{69{,}87 \times 0{,}8 - 0{,}4044 \times 0{,}8 \times 76{,}3 - 0{,}797 \times 76{,}3 + 136{,}566}{5{,}543 \times 0{,}8 - 0{,}746 \times 76{,}3 + 126{,}683} = 1{,}4416.$$

$$P_0 \simeq P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\overline{M}}{d} = \frac{1{,}4416^2 - 1}{1{,}4416^2 + 2} \times \frac{156}{0{,}8} = 51{,}56\ cm^3 \cdot mol^{-1}.$$

8. Să se calculeze momentul de dipol la temperatura de 298 K pentru un ulei de provenienţă petrolieră care are $d_4^{25} = 0{,}886$, constanta dielectrică $\varepsilon = 2{,}345$, masa moleculară medie $\overline{M} = 532$ u, şi polarizaţia electronilor $P_E = 173{,}2\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Rezolvare. $P_M = \dfrac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \dfrac{M}{d} = \dfrac{2{,}345 - 1}{2{,}345 + 2} \times \dfrac{532}{0{,}886} =$
$= 185{,}87\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

$$\mu = 0{,}0128 \sqrt{(P_M - P_E)T} = 0{,}0128 \sqrt{(185{,}87 - 173{,}2) \times 298} = 0{,}79\ D.$$

9. Să se calculeze polarizaţia molară la 340 K şi constanta dielectrică pentru un ulei de transformator care are momentul de dipol $\mu = 0{,}402$ D, masa moleculară $\overline{M} = 500$ u, $P_E = 139{,}1\ cm^3\ mol^{-1}$ şi $\rho = 0{,}887\ g \cdot cm^{-3}$.

Rezolvare: Se aplică relaţia (10.20):

$$0{,}402 = 0{,}0128 \sqrt{(P_M - 139{,}1) \times 340};\ P_M = 142\ cm^3 \cdot mol^{-1}.$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \times \frac{500}{0{,}887} = 142;\ \varepsilon = 2{,}01.$$

10.4. Proprietăţi reologice

Viscozitatea este o caracteristică fizică esenţială a produselor petroliere folosite drept combustibili şi lubrifianţi.

Viscozitatea dinamică η este definită de relaţia:

$$\eta = \frac{P}{S}\left(\frac{dv}{dr}\right)^{-1},\ N \cdot s \cdot m^{-2} \qquad (10.21)$$

în care P este forţa tangenţială internă de frecare pe unitatea de suprafaţă S, iar dv/dr este gradientul de viteză, perpendicular pe direcţia mişcării.

În sistemul CGS unitatea de măsură pentru η este poise-ul (P) $[g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}]$ cu submultiplul 1 cP $= 10^{-2}$P.

Viscozitatea cinematică ν este definită de relaţia :

$$\nu = \eta/\rho, \ m^2 : s^{-1} \tag{10.22}$$

În sistemul CGS, uzual folosit, unitatea de măsură pentru ν este stockes (St) $[cm^2 \cdot s^{-1}]$ cu submultiplul 1 cSt $= 10^{-2}$ St.

Viscozitatea convenţională Engler este o mărime relativă definită de relaţia :

$$V_E = t/t_0, \ °E \tag{10.23}$$

în care t este timpul de curgere a unui volum de 200 ml produs petrolier la temperatura determinării printr-un orificiu calibrat, în condiţii standardizate, iar t_0, timpul de curgere al aceluiaşi volum de apă distilată la 20°C (constanta aparatului).

Viscozitatea nu este o proprietate aditivă. Pentru calcularea viscozităţii amestecurilor de produse petroliere s-au elaborat relaţii empirice dintre care mai uzuale sînt :

Relaţia lui Kendall-Monroe : $\eta_{am}^{1/3} = \sum x_i \eta_i^{1/3}$ (10.24)

Relaţia lui Arrhenius : $\lg \eta_{am} = \sum_i r_i \lg \eta_i$ (10.25)

unde x_i şi r_i reprezintă fracţia molară, respectiv fracţia volumetrică a componentei i din amestec.

Pentru utilizări practice ASTM-ul recomandă folosirea graficului logaritmic din figura 10.3, bazat pe presupunerea că amestecarea celor două componente se face la aceeaşi temperatură. Metoda dă rezultate cu precizie satisfăcătoare pentru uleiurile a căror viscozitate nu variază prea mult cu temperatura. Graficul se foloseşte astfel :

1) se trasează dreapta care uneşte punctele corespunzătoare viscozităţilor celor două uleiuri, citite pe scările verticale ;

2) se intersectează dreapta cu linia ridicată vertical în punctul de pe abscisă care corespunde % volumetric din uleiul cu viscozitate mai mare. Ordonata punctului de intersecţie indică viscozitatea amestecului.

Pentru utilizarea produselor petroliere, în special a uleiurilor lubrifiante, prezintă interes modificarea viscozităţii cu temperatura. Uşurinţa de pornire a maşinilor frigorifice şi o bună ungere a maşinilor termice presupune un coeficient viscozitate-temperatură cît mai mic. Pentru stabilirea *dependenţei viscozitate-temperatură* s-au elaborat mai multe relaţii de calcul, dintre care mai uzuale sînt :

1. *Constanta densitate-viscozitate* este definită de relaţiile 10.3 şi 10.4.

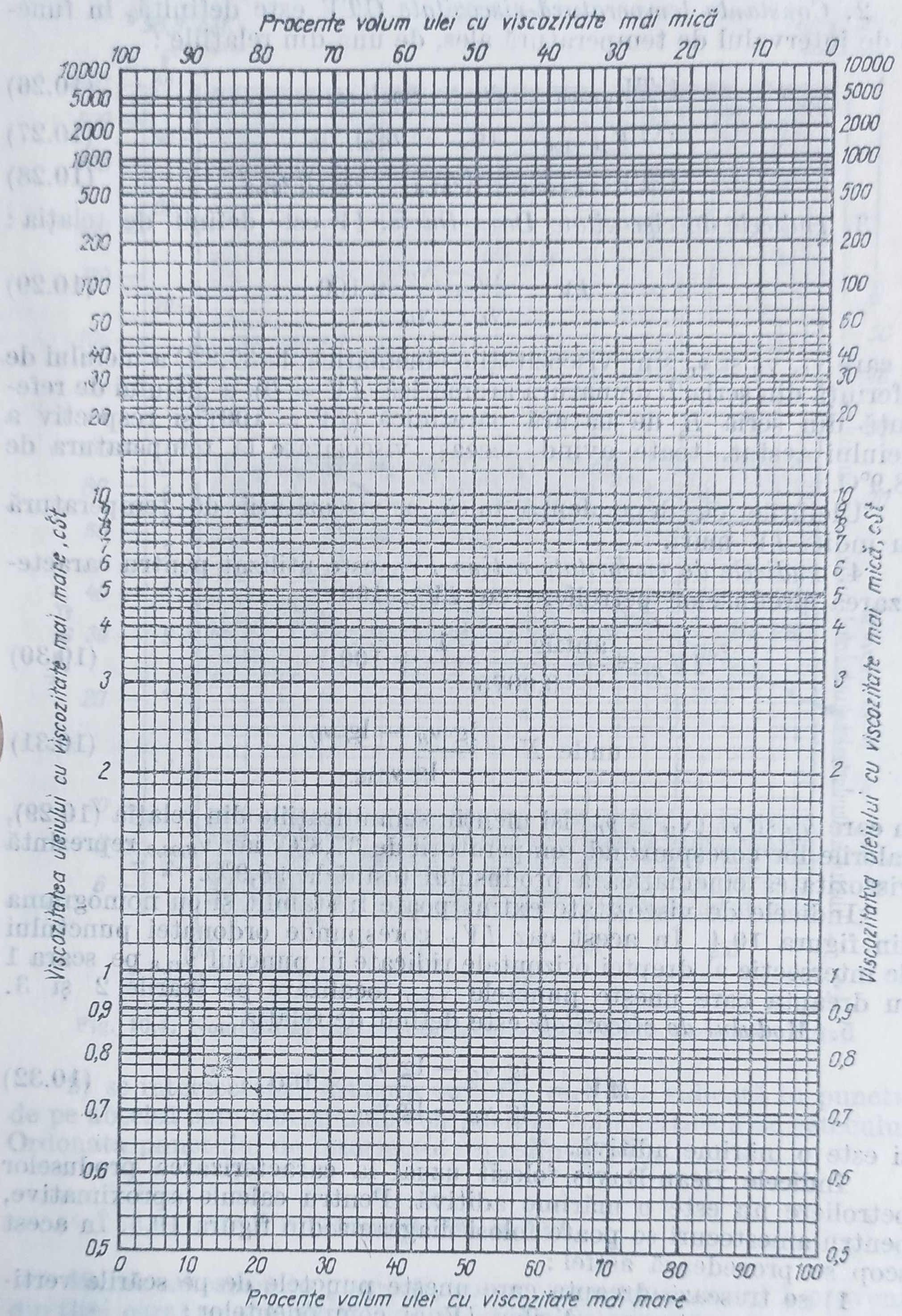


Fig. 10.3. Diagrama pentru calculul viscozității amestecurilor de uleiuri.

2. *Constanta temperatură-viscozitate* CTV este definită, în funcţie de intervalul de temperatură ales, de una din relaţiile :

$$CTV_{0-100} = (\nu_0 - \nu_{100})/\nu_{50} \tag{10.26}$$

$$CTV_{20-100} = (\nu_{20} - \nu_{100})/\nu_{50} \tag{10.27}$$

$$CTV_{37,8-98,9} = (\nu_{37,8} - \nu_{98,9})/\nu_{37,8} \tag{10.28}$$

3. *Indicele de viscozitate Dean-Davis*, IV este definit de relaţia :

$$IV = \frac{\nu_L - \nu_U}{\nu_L - \nu_H} \times 100 \tag{10.29}$$

în care ν_L, ν_H şi ν_U sînt viscozităţile cinematice la 37,8°C a uleiului de referinţă din seria L de natură aromatică ($IV = 0$), a uleiului de referinţă din seria H de natură parafinică ($IV = 100$) şi respectiv a uleiului testat, toate avînd aceeaşi viscozitate la temperatura de 98,9°C.

Uleiurile cu dependenţă mică a viscozităţii de temperatură au indici IV mari.

4. *Indicele de viscozitate extins* IV_E este utilizat pentru caracterizarea produselor petroliere cu $IV > 100$:

$$IV_E = \frac{\text{antilg } N - 1}{0{,}0075} + 100 \tag{10.30}$$

$$\text{unde } N = \frac{\lg \nu_H - \lg \nu_U}{\lg \nu_{U,98,9}} \tag{10.31}$$

în care ν_H şi ν_U ($\nu_H > \nu_U$) îşi menţin semnificaţiile din relaţia (10.29), valorile lor corespunzînd temperaturii de 37,8°C, iar $\nu_{U,98,9}$ reprezintă viscozitatea cinematică a produsului testat la 98,9°C.

Indicele de viscozitate extins poate fi stabilit şi cu nomograma din figura 10.4. În acest caz IV_E corespunde ordonatei punctului de intersecţie al dreptei orizontale ridicate în punctul $\nu_{37,8}$ pe scara 1 cu dreapta care uneşte punctele $\nu_{98,9}$ localizate pe scările 2 şi 3.

5. *Modulul de viscozitate* este definit de relaţia :

$$MV = \frac{\lg \nu_L - \lg \nu_U}{\lg \nu_L - \lg \nu_H} \times 100 \tag{10.32}$$

şi este o mărime aditivă.

Indicele Dean-Davis folosit uzual la caracterizarea produselor petroliere nu este o mărime aditivă. Pentru calcule aproximative, pentru amestecuri se poate folosi diagrama din figura 10.5. În acest scop se procedează astfel :

1) se trasează dreapta care uneşte punctele de pe scările verticale, corespunzătoare indicilor IV ai componentelor ;

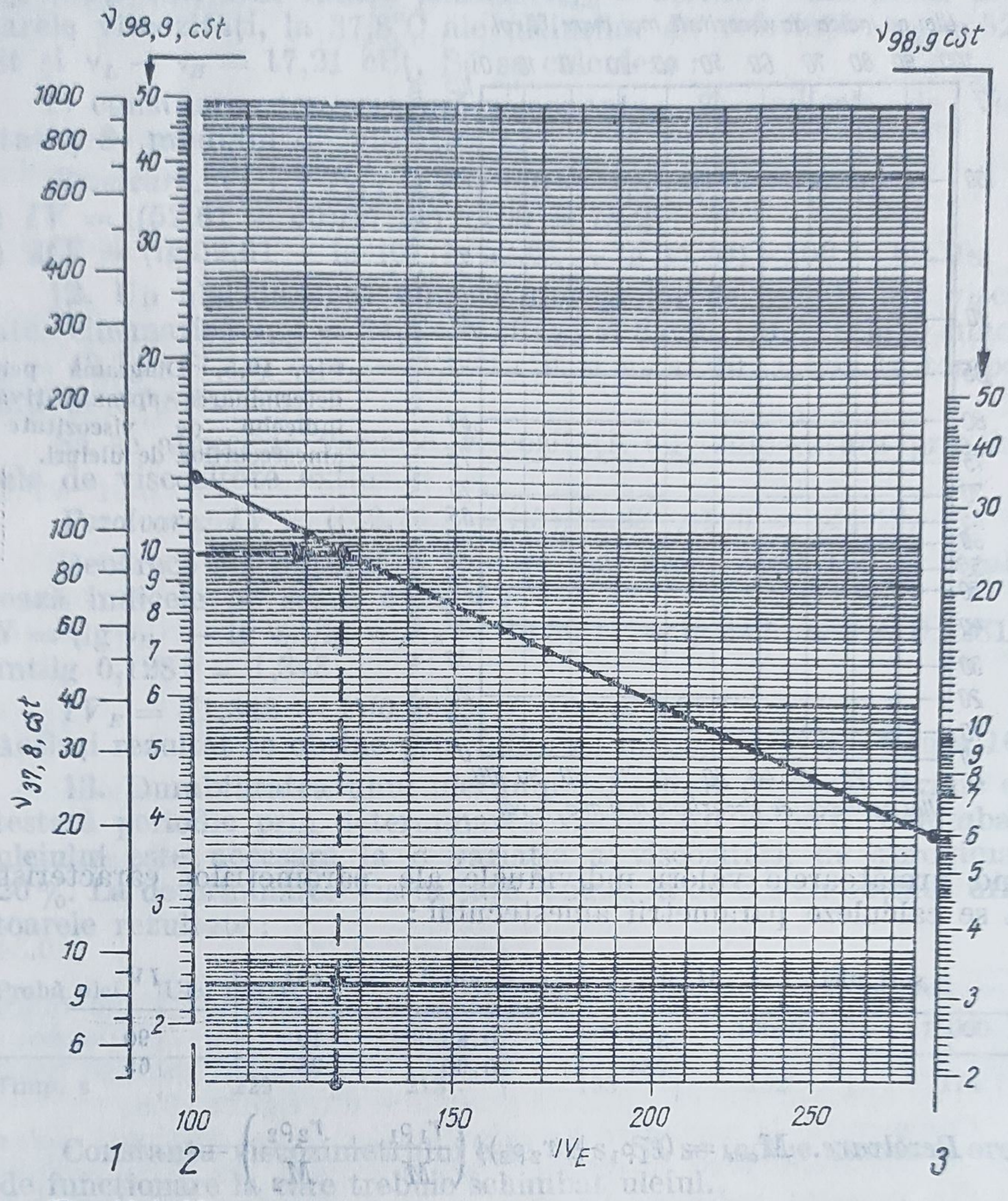


Fig. 10.4. Nomograma pentru determinarea indicelui de viscozitate extins.

2) se intersectează dreapta cu linia verticală ridicată în punctul de pe abscisă care corespunde compoziției volumetrice a amestecului. Ordonata punctului de intersecție reprezintă IV_{am}.

Exemple de calcul

10. Se amestecă în proporții volumetrice egale uleiul 1 provenit din țiței parafinos cu uleiul 2 provenit din țiței semiparafinos. Cunos-

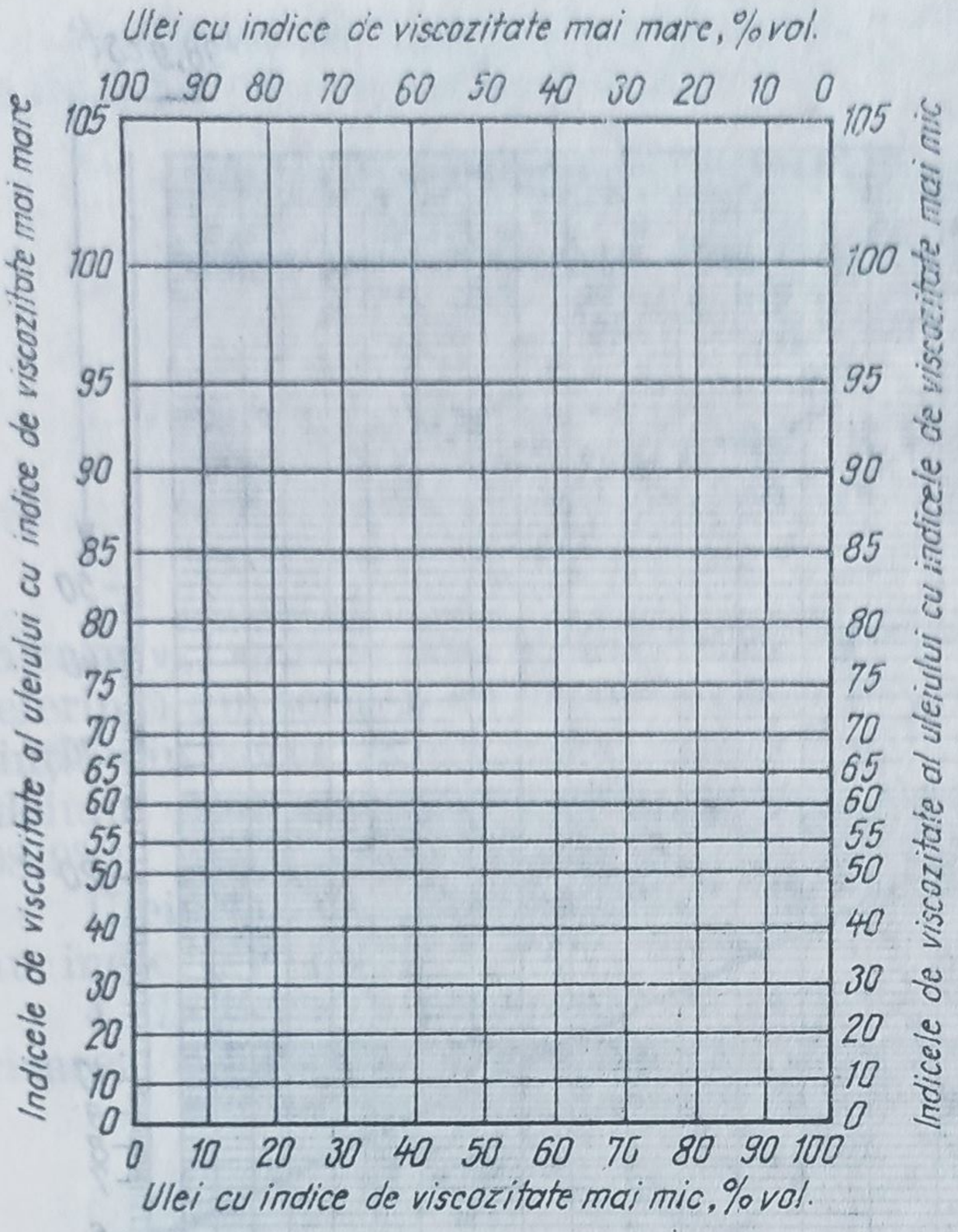


Fig. 10.5. Diagrama pentru determinarea aproximativă a indicelui de viscozitate a amestecurilor de uleiuri.

cînd următoarele valori individuale ale parametrilor caracteristici să se calculeze parametrii amestecului:

sort ulei	$\overline{M}$, u	ρ, g · cm^{-3}	ν_{50}, cSt	IV
1	380	0,85	19	90
2	284	0,90	28	65

Rezolvare. $M_{am} = (r_1\rho_1 + r_2\rho_2)/\left(\frac{r_1\rho_1}{M_1} + \frac{r_2\rho_2}{M_2}\right) =$

$$= (0{,}85 + 0{,}90)/\left(\frac{0{,}85}{380} + \frac{0{,}90}{284}\right) = 323{,}7 \text{ u.}$$

$$\rho_{am} = r_1\rho_1 + r_2\rho_2 = 0{,}5(0{,}85 + 0{,}90) = 0{,}875 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$\lg \nu_{am} = r_1 \lg \nu_1 + r_2 \lg \nu_2 = 0{,}5(\lg 19 + \lg 28) = 1{,}362954$; $\nu_{am} = 23{,}07$ cSt. $IV_{am} = 80$ a fost calculat cu ajutorul diagramei din figura 10.4.

11. La determinarea experimentală a viscozității unui ulei lubrifiant s-au obținut următoarele rezultate: $\nu_{37.8} = 40$ cSt și

$\nu_{98,9} = 5,5$ cSt. Din tabele pentru $\nu_{98,9} = 5,5$ cSt corespund următoarele viscozităţi, la 37,8°C ale uleiurilor de referinţă: $\nu_L = 52,61$ cSt şi $\nu_L - \nu_H = 17,21$ cSt. Să se calculeze:

1) constanta temperatură-viscozitate; 2) indicele de viscozitate; 3) modulul de viscozitate.

Rezolvare. 1) $CVT_{37,8-98,9} = (40 - 5,5)/40 = 0,8625$.
2) $IV = ((52,61 - 40)/17,21) \times 100 = 73,27$.
3) $MV = (\lg 52,61 - \lg 40)/(\lg 52,61 - \lg 35,40) \times 100 = 69,16$.

12. Un ulei destinat ungerii motoarelor de aviaţie are viscozitatea cinematică $\nu_{37,8} = 24,5$ cSt şi $\nu_{98,9} = 5$ cSt. Din tabele se cunosc: $\nu_L = 42,74$ cSt, $\nu_L - \nu_H = 12,63$ cSt şi $\nu_H = 30,11$ cSt la temperatura de 37,8°C.

Să se aprecieze variaţia viscozităţii cu temperatura prin indicele de viscozitate extins.

Rezolvare. $IV = ((42,74 - 24,5)/12,63) \times 100 = 144,42$.

Deoarece s-a obţinut o valoare mai mare decît 100 se recalculează indicele pe scara extinsă:
$N = (\lg \nu_H - \lg \nu_U)/\lg \nu_{U,98,8} = (\lg 30,11 - \lg 24,5)/\lg 5 = 0,1281$;
antilg 0,1281 = 1,343.

$$IV_E = ((1,343 - 1)/0,0075) + 100 = 145,7$$

Acelaşi rezultat se obţine prin folosirea nomogramei din figura 10.4.

13. Durabilitatea unui ulei mineral folosit ca agent termic este testată periodic prin determinarea viscozităţii la 50°C. Schimbarea uleiului este necesară la o variaţie a viscozităţii de aproximativ 20%. La determinarea viscozităţii Engler la 50°C s-au obţinut următoarele rezultate:

Probă ulei	Ulei iniţial	Ulei după ore de funcţionare continuă			
		2500	5000	10000	15000
Timp, s	229	213	193	182	173

Constanta viscozimetrului este 52 s. Să se indice numărul orelor de funcţionare la care trebuie schimbat uleiul.

Rezolvare. Se aplică relaţia (10.23) şi se obţine:

	Ulei				
	iniţial	2500 h	5000 h	10000 h	15000 h
$V_E = t/t_0$	4,404	4,096	3,712	3,5	3,327
ΔV_E	—	0,308	0,692	0,904	1,077
$100\ (\Delta V_E/4,404)$, %	—	7	15,71	20,53	24,46

Uleiul trebuie schimbat după 10000 h de funcţionare continuă.

10.5. Proprietăți care influențează arderea combustibilului în motoarele termice

Comportarea la ardere a combustibililor pentru motoarele cu ardere internă depinde de structura lor chimică și este apreciată prin parametrii caracteristici fiecărui tip de combustibil.

Rezistența la detonație a benzinelor în motorul cu aprindere prin scînteie este apreciată prin cifra octanică.

Cifra octanică (CO) este definită prin concentrația în procente volumetrice a izooctanului (2,2,4-trimetilpentan) în amestecul etalon format din izooctan ($CO = 100$) și n-heptan ($CO = 0$), care are aceeași rezistență la detonație ca benzina de testat, în condiții standardizate identice. Pentru benzinele la care cifra octanică depășește 100 unități s-a adoptat o scară extinsă de valori în care combustibilul etalon este amestecul de izooctan cu adaus de tetraetil plumb.

Cifra octanică a benzinelor și hidrocarburilor pure nu este o proprietate aditivă. *La amestecarea benzinelor de aceeași proveniență*, modificarea de volum poate fi neglijată și în acest caz *cifra octanică de amestec* (CO_{am}) poate fi calculată cu o relație de mediere :

$$CO_{am} = \sum_i r_i CO_i \qquad (10.33)$$

unde r_i reprezintă fracția volumetrică a benzinei componente i din amestec.

La amestecarea a două benzine de proveniență diferită, cifra octanică de amestec se calculează cu relația :

$$CO_{am} = r_1 \times F \times CO_1 + r_2 \times CO_2 \qquad (10.34)$$

în care : indicele 1 corespunde benzinei cu cifra octanică mai mare, iar indicele 2 benzinei cu cifra octanică mai mică ; r — fracția volumetrică, F — factorul de corecție specific amestecului, care se poate stabili cu aproximație cu ajutorul graficului din figura 10.6.

Comportarea la aprindere a combustibililor Diesel destinați *motoarelor cu aprindere prin comprimare este apreciată din cifra cetanică sau din valoarea indicelui Diesel.*

Cifra cetanică (CC) este definită prin concentrația exprimată în procente volumetrice de cetan (n-hexadecan) în amestecul etalon format din cetan ($CC = 100$) și heptametilnonan ($CC = 15$) care are aceeași comportare la autoprindere ca și combustibilul de testat, în condiții standardizate identice. După o metodă mai veche se folosesc ca etaloane, cetanul ($CC = 100$) și α metil naftalina ($CC = 0$).

Indicele cetanic este o mărime echivalentă cifrei cetanice care se calculează cu relația :

$$IC = 0{,}49083 + 1{,}06577\, x - 0{,}0010552\, x^2 \qquad (10.35)$$

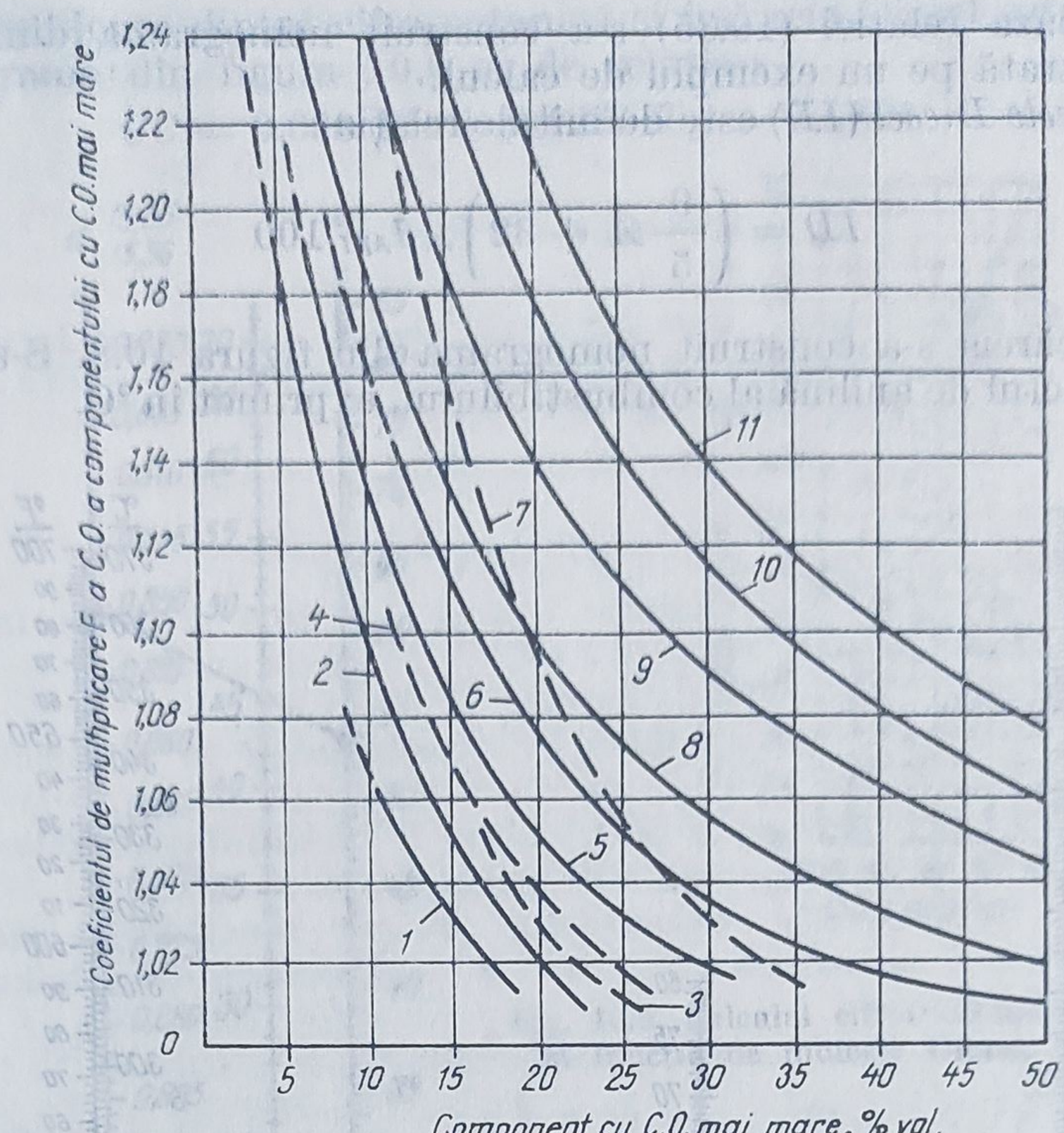


Fig. 10.6. Diagrama pentru determinarea aproximativă a cifrei octanice de amestec :

1 — alchilat-benzină de cracare catalitică ; *2* — alchilat — benzină de distilare atmosferică ; *3* — benzină de polimerizare-benzină de reformare catalitică ; *4* — benzină de carcare termică — benzină de reformare catalitică ; *5* — benzină de polimerizare — benzină de cracare termică sau catalitică ; *6* — benzină de reformare termică — benzină de distilare atmosferică ; *7* — benzină de polimerizare — benzină de distilare atmosferică ; *8* — benzină de cracare termică — benzină de distilare atmosferică ; *9* — benzină de cracare catalitică — benzină de cracare termică ; *10* — benzină de cracare termică — benzină de distilare atmosferică ; *11* — benzină de cracare în fază de vapori — benzină de distilare atmosferică.

unde : $x = 97{,}833\ (\lg t)^2 + 2{,}2088\ d_{API} \lg t + 0{,}01247\ d_{API}^2 - 423{,}51\ \lg t - 4{,}7808\ d_{API} + 419{,}59$,
în care t este temperatura în °F la care distilă 50 % în volume din combustibil, la presiunea de 760 mm Hg ; d_{API} este densitatea combustibilului în °API.

Pentru transformarea gradelor Celsius în grade Fahrenheit se aplică relaţia :

$$t(°F) = (9/5 \times t\ (°C)) + 32 \qquad (10.36)$$

Pentru transformarea densităţii relative $d_{15,56}$ în grade API se aplică relaţia :

$$d_{API} = (141{,}5/d_{15,56}) - 131{,}5,\ °API \qquad (10.37)$$

Pe baza relației (10.35) s-a construit nomograma din figura 10.7, ilustrată pe un exemplu de calcul.

Indicele Diesel (*ID*) este definit de relația :

$$ID = \left(\frac{9}{5}A + 32\right) \times d_{API}/100 \qquad (10.38)$$

pe baza căreia s-a construit nomograma din figura 10.8. S-a notat cu A punctul de anilină al combustibilului, exprimat în °C.

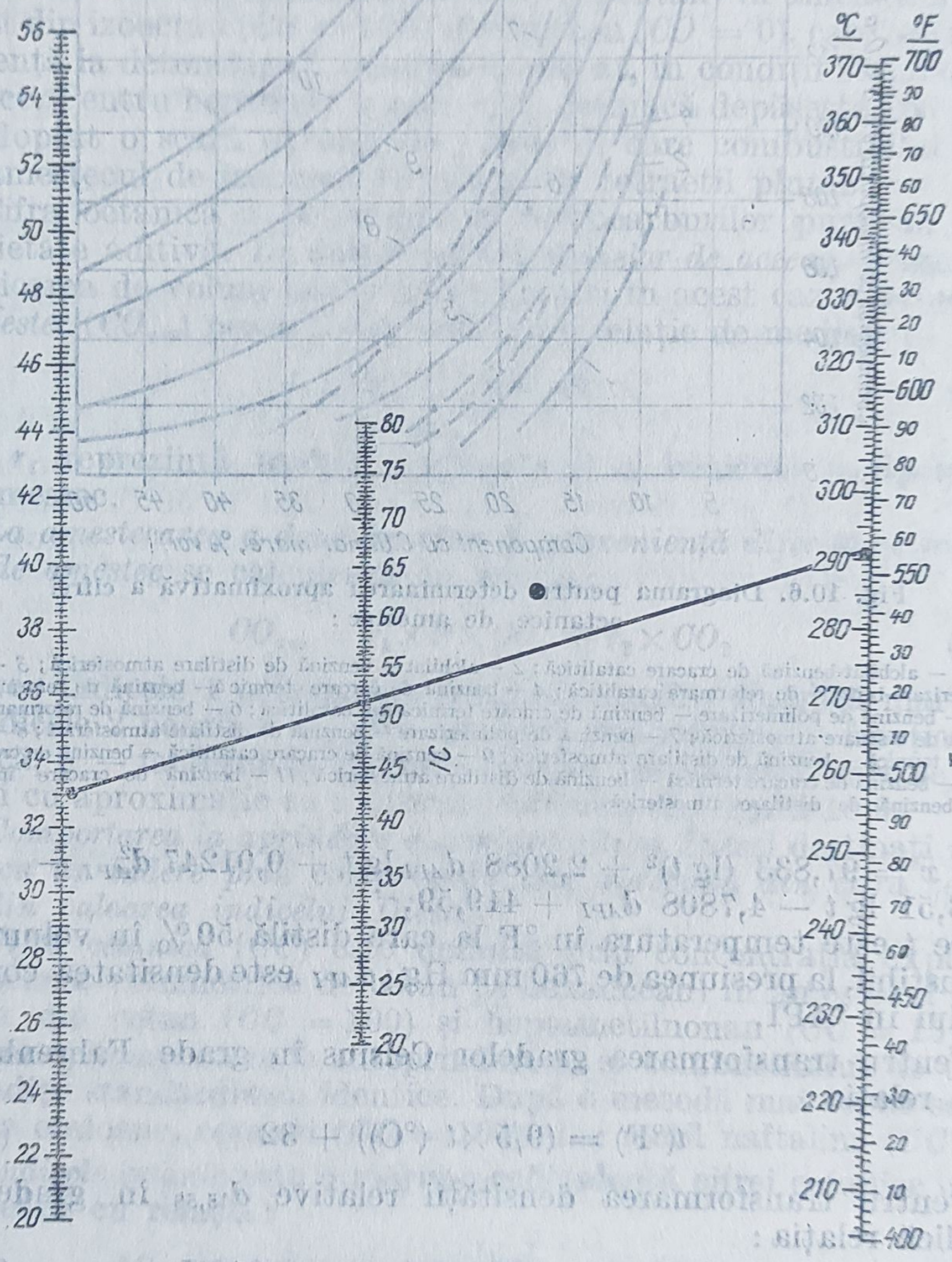


Fig. 10.7. Nomograma pentru calculul indicelui cetanic.

Dependența dintre cifra cetanică și indicele Diesel este descrisă de diagrama din figura 10.9 și de relația:

$$CC = 0{,}666\ ID + 0{,}1224\ T_{vf} - 19{,}824 \tag{10.39}$$

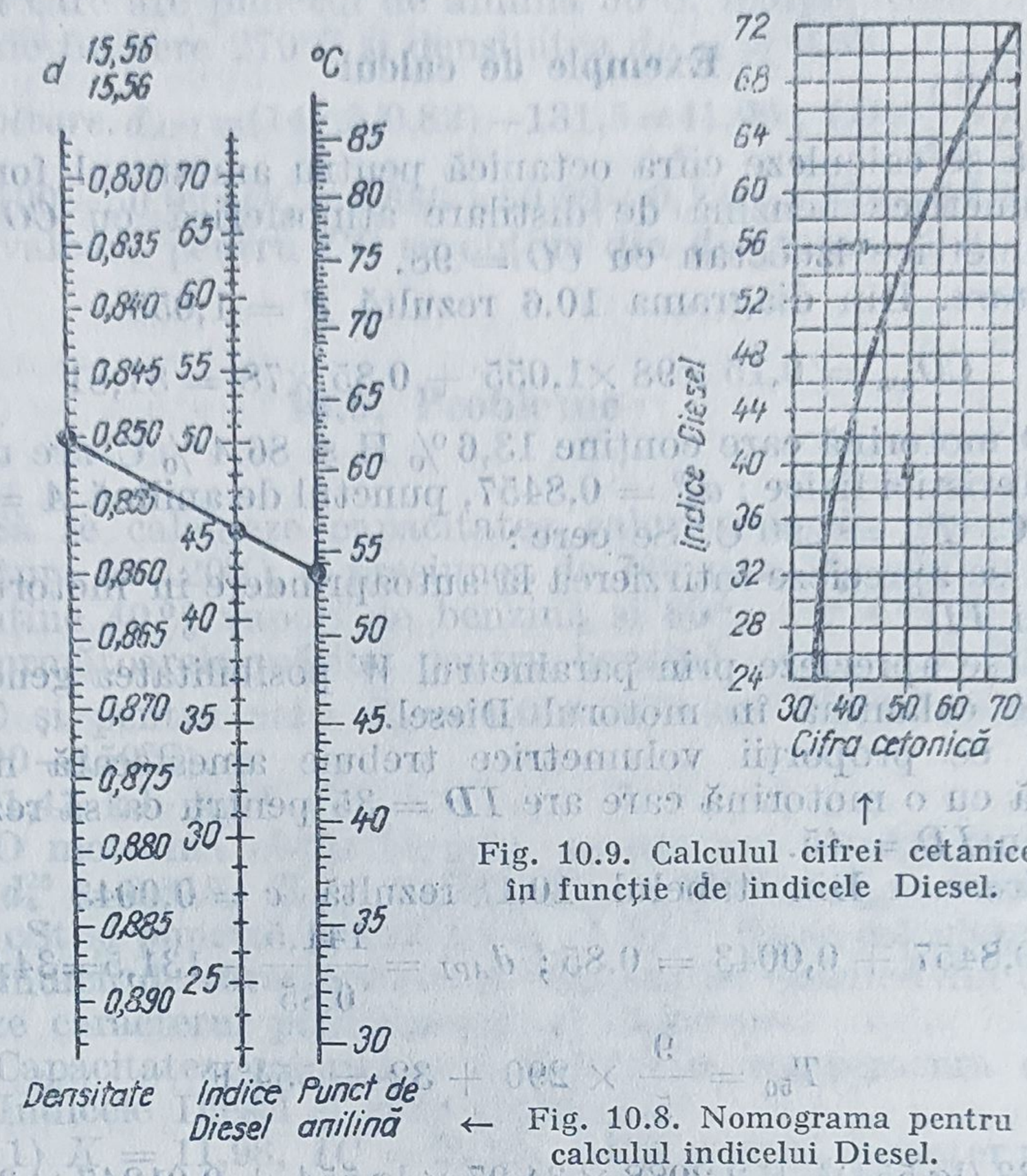


Fig. 10.9. Calculul cifrei cetanice în funcție de indicele Diesel.

← Fig. 10.8. Nomograma pentru calculul indicelui Diesel.

în care temperatura medie volumetrică de fierbere este exprimată în °C.

Cu cît CC și ID au valori mai mari cu atît sensibilitatea la autoaprindere a combustibilului Diesel este mai mare. Cifra cetanică optimă pentru motorine este cuprinsă între 40—45 unități, iar indicele Diesel, între 45—53 unități.

Indicele Diesel este o proprietate aditivă. Valoarea indicelui Diesel pentru un amestec de combustibil se calculează cu relația:

$$ID_{am} = \sum_i r_i ID_i \tag{10.40}$$

Tendința combustibilului pentru motoarele Diesel și a combustibililor pentru turbomotoarele de aviație, de a forma depuneri de calamină și de a produce fum se apreciază din parametrul W definit de relația:

$$W = 0{,}7 \times \left(\frac{9}{5} T_{vf} + 632\right) \times \frac{(g_H/g_C) - 0{,}207}{(g_H/g_C) - 0{,}259} \tag{10.41}$$

în care temperatura medie volumetrică de fierbere T_{vf} este exprimată în °C; g_H și g_C reprezintă fracţiile gravimetrice ale H și C din combustibil.

Exemple de calcul

14. Să se calculeze cifra octanică pentru amestecul format din 85% volumetrice benzină de distilare atmosferică cu $CO = 78$ și 15% volumetrice izooctan cu $CO = 98$.

Rezolvare. Din diagrama 10.6 rezultă $F = 1{,}055$.

$$CO_{am} = 0{,}15 \times 98 \times 1{,}055 + 0{,}85 \times 78 = 81{,}81$$

15. O motorină care conţine 13,6% H și 86,4% C are următoarele caracteristici fizice : $d_4^{20} = 0{,}8457$, punctul de anilină $A = 76{,}8$°C, $t_{vf} = 288$°C, $T_{50} = 290$°C. Se cere :

1. Să se aprecieze întîrzierea la autoaprindere în motorul Diesel prin IC și ID.

2. Să se aprecieze prin parametrul W posibilitatea generării de fum și de calamină în motorul Diesel.

3. În ce proporţii volumetrice trebuie amestecată motorina examinată cu o motorină care are $ID = 35$ pentru ca să rezulte un amestec cu $ID = 45$.

Rezolvare. 1 Din tabelul 10.1 rezultă $c = 0{,}0043$

$$d_{15,56} = 0{,}8457 + 0{,}0043 = 0{,}85\,;\ d_{API} = \frac{141{,}5}{0{,}85} - 131{,}5 = 34{,}97^\circ \text{ API}$$

$$T_{50} = \frac{9}{5} \times 290 + 32 = 554^\circ\text{F}$$

$$x = 97{,}833\,(\lg 554)^2 + 2{,}2088 \times 34{,}97 \times \lg 554 + 0{,}01247 \times 34{,}97^2 -$$
$$- 423{,}51 \times \lg 554 - 4{,}7808 \times 34{,}97 + 419{,}59 = 54{,}04.$$

$$IC = 0{,}49083 + 1{,}06577 \times 54{,}04 - 0{,}0010552 \times 54{,}04^2 = 55$$

Aceeaşi valoare se regăseşte folosind nomograma din figura 10.7.

$$A = \frac{9}{5} \times 76{,}8 + 32 = 170{,}24^\circ\text{F}\,;\ ID = 170{,}24 \times 34{,}97/100 = 59{,}53$$

Aceeaşi valoare se obţine folosind nomograma din figura 10.8.

2. $g_H/g_C = 0{,}136/0{,}864 = 0{,}157\,;\ W = 0{,}7 \times \left(\frac{9}{5} \times 288 + 632\right) \times$

$$\times \frac{0{,}157 - 0{,}207}{0{,}157 - 0{,}259} = 394{,}74.$$

3. Se aplică relația (10.40) și se formează sistemul de ecuații: $59{,}53\, r_1 + 35\, r_2 = 45$; $r_1 + r_2 = 1$. Se obține: $r_1 = 0{,}408$; $r_2 = 0{,}592$.

16. Să se calculeze cifra cetanică și indicele Diesel pentru o motorină care are punctul de anilină 50°C, temperatura medie volumetrică de fierbere 270°C și densitatea $d_{15,56} = 0{,}82$.

Rezolvare. $d_{API} = (141{,}5/0{,}82) - 131{,}5 = 41{,}06$; $ID = \left(\frac{9}{5} \times 50 + 32\right) \times$ $\times 41{,}06/100 = 50{,}09$; $CC = 0{,}666 \times 50{,}09 + 0{,}1224 \times 270 - 19{,}824 = 46{,}58$. Aceeași valoare pentru CC se obține din diagrama 10.9.

10.6. Probleme

1. Să se calculeze capacitatea calorică medie masică, pentru temperatura de 120°C, și presiunea de 760 mm Hg pentru amestecul care conține 40% vapori de benzină și 60% aer (% de masă). Se cunosc următoarele mărimi pentru benzină: $d_{15,56} = 0{,}73$ și $T_{mf} = 120$°C și pentru aer: $\overline{C}_p = 1{,}016$ kJ · kg^{-1} · (°C)$^{-1}$ (pentru intervalul 100—150°C).

R. 1,43 kJ · kg^{-1} · (°C)$^{-1}$.

2. O motorină obținută prin cracare are următoarele caracteristici: $d_4^{20} = 0{,}815$, $T_{10} = 215$°C, $T_{50} = 248$°C, $T_{90} = 345$°C, $\nu_{50} = 2{,}72$ cSt și punctul de anilină $A = 56$°C. Să se calculeze:

1. Indicii de caracterizare ai compoziției chimice din care să se aprecieze caracterul predominant al motorinei.
2. Capacitatea calorică a motorinei la temperatura de 100°C.
3. Indicele Diesel și cifra cetanică.

R. 1) $K = 11{,}98$, $IC = 22{,}21$, $CVD = 0{,}77$, caracter parafinic; 2) 0,55 kcal · kg^{-1} · °C^{-1}; 3) $ID = 54{,}53$, $CC = 48{,}81$.

3. Să se calculeze refracția molară pentru un amestec echimolecular de benzen și anilină, cunoscînd refracțiile de legătură: $R_{C_6H_5} = 24{,}508$, $R_{C-H} = 1{,}676$, $R_{C-N} = 1{,}57$ și $R_{N-H} = 1{,}76$.

R. 36,271 cm^3 · mol^{-1}.

4. Să se calculeze refracția molară a unei fracțiuni petroliere cu masa moleculară medie 128 u și densitatea $d_4^{20} = 0{,}77$. Coeficientul de temperatură al densității este $80{,}5 \cdot 10^{-5}$.

R. 42,65 cm^3 · mol^{-1}.

5. Pentru uleiurile destinate condensatoarelor electrice specificațiile de calitate impun o valoare a constantei dielectrice cuprinsă între 2,2 și 2,3. Un ulei mineral are masa moleculară medie 319 u, densitatea $d^{20} = 0{,}88$, polarizația molară egală cu 120,3 cm^3 · mol^{-1} și polarizația electronică egală cu 100,5 cm^3 · mol^{-1}. Se cere să se calculeze momentul de dipol la temperatura de 298 K și constanta

dielectrică și să se aprecieze dacă uleiul corespunde specificațiilor de calitate.

R. $\mu = 0{,}983$ D; $\varepsilon = 2{,}49$, nu corespunde.

6. Viscozitatea cinematică a unui ulei de răcire accelerată recomandat pentru operațiile de călire este egală cu 82,5 cSt la 37,8°C și cu 9,1 cSt la 98,9°C. Din tabele se cunosc valorile viscozităților la 37,8°C a uleiurilor etalon care au viscozitatea de 9,1 cSt la 98,9°C: $\nu_L = 138{,}15$ cSt și $\nu_H = 77{,}74$ cSt. Se cere să se calculeze constanta temperatură-viscozitate, indicele de viscozitate și modulul de viscozitate.

R. $CTV_{37{,}8-98{,}9} = 0{,}89$; $IV = 92{,}12$; $MV = 89{,}63$.

7. Viscozitatea cinematică a unui ulei multigrad extra pentru motoarele autovehiculelor este 74 cSt la temperatura de 37,8°C și 9,6 cSt la temperatura de 98,9°C. Să se calculeze indicele de viscozitate extins, cunoscînd valorile viscozităților cinematice la 37,8°C ale uleiurilor de referință: $\nu_L = 151{,}75$ cSt și $\nu_H = 84{,}11$ cSt.

R. 118,56.

8. Polimetacrilații alcoolilor grași superiori sînt aditivi amelioratori ai indicelui de viscozitate. Să se calculeze indicele de viscozitate pentru uleiul neaditivat și aditivat, cunoscînd următoarele date:

Temperatura °C	Viscozitatea în cSt pentru uleiul					
	neaditivat	aditivat	Seria L		Seria H	
37,8	48,6	81,5	72,66	207,83	46,05	109,69
98,9	6,5	11,5	6,5	11,5	6,5	11,5

R. Ulei neaditivat: 90,42; ulei aditivat: 143,09.

9. La determinarea viscozității Engler pentru două uleiuri lubrifiante s-au obținut următorii timpi de curgere a 200 ml probă:

Temperatura, °C	ulei 1	ulei 2
50	5 min 50 s	5 min 54 s
100	1 min 26 s	2 min 57 s

Constanta aparatului este 50 s. Să se calculeze viscozitatea Engler la 50 și 100°C pentru ambele uleiuri și să se aprecieze care din ele are o variație mai mică a viscozității cu temperatura.

R. Uleiul 2.

10. Se amestecă 80% volumetrice ulei ușor cu 20% volumetrice ulei greu. Cunoscînd următoarele caracteristici ale uleiurilor componente să se calculeze parametrii amestecului:

Ulei	ρ, g · cm^{-3}	$\overline{M}$	ν_{50}, cSt	IV
Ușor	0,84	340	35,4	40
Greu	0,92	490	183,0	85

R. $\rho = 0{,}856\ g \cdot cm^{-3}$; $\overline{M} = 364\ u$; $\nu_{50} = 49{,}17\ cSt$; $IV = 52{,}5$.

11. Se amestecă 85% volumetrice benzină de distilare atmosferică cu cifra octanică-Motor $CO-M=71$ cu 15% volumetrice benzină de reformare cu $CO\text{-}M = 96{,}8$. Să se calculeze CO de amestec.

R. 76,57.

12. O motorină are densitatea $d_{15,56} = 0{,}86$, punctul de anilină $A = 84{,}4°C$ și temperatura la care distilă 50%, $T_{50} = 300°C$. Să se calculeze indicele cetanic și indicele Diesel.

R. $IC = 53{,}57$, $ID = 60{,}76$.

13. Un petrol de aviație care conține 86% C și 14% H are următoarea compoziție volumetrică fracționată: 10% distilă la 175°C, 50% distilă la 225°C și 90% distilă la 270°C. Se cere să se calculeze parametrul W care apreciază tendința de formare a depunerilor de calamină în motor

R. 332,80.

14. La analiza a două probe de motorină s-au obținut următoarele rezultate:

Motorină	$d_{15,56}$	A, °C	T_{mf}, °C
1	0,89	37,60	270
2	0,84	65,80	290

Să se calculeze factorul de caracterizare și indicele Diesel a amestecului care conține 40% motorină (1) și 60% motorină (2) (% volumetrice).

R. $K_{am} = 11{,}63$; $ID_{am} = 44{,}31$.

11. COMBUSTIA

11.1. Căldura de ardere

Combustia sau arderea este reacția chimică de oxido-reducere a unui amestec combustibil care este însoțită de un efect termic exoterm, economic utilizabil și de emisie de lumină. De exemplu, arderea metanului care decurge conform ecuației termochimice :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + 243{,}9 \text{ kcal.}$$

este o reacție redox în care reducătorul este carbonul iar oxidantul este oxigenul :

$C^{4-} - 8e = C^{4+}$ proces de oxidare ; $O_2^0 + 4e = 2O^{2-}$ proces de reducere.

Flacăra este zona în care au loc majoritatea reacțiilor chimice, deci în care se eliberează energia chimică a combustibililor sub formă de căldură.

Căldura de ardere este efectul termic, degajat în exterior, al reacției de ardere completă și izotermă a unității de masă dintr-o substanță combustibilă.

Puterea calorică P_c se numește căldura de reacție izobară și izotermă la o temperatură de referință, convențional aleasă, raportată la 1 kg combustibil solid sau lichid sau la 1 m^3 $(c \cdot n)$ combustibil gazos. Dacă gazele de ardere conțin apă rezultată din arderea combustibilului care conține H sau din umiditatea inițială, atunci se definesc două valori ale puterii calorice. *Puterea calorică superioară* P_{cs} corespunde condițiilor în care apa din gazele de ardere, prin condensare, trece în stare lichidă. *Puterea calorică inferioară* P_{ci} corespunde condițiilor în care apa din gazele de ardere se găsește în stare de vapori. Între cele două valori ale puterii calorice există relația :

$$P_{cs} - P_{ci} = L_v \times m_{H_2O} = L_v \times (g_{H_2O} + 9g_H) \qquad (11.1)$$

în care :

L_v — căldura latentă de vaporizare a apei egală, în medie, cu 2512 kJ · $\cdot kg^{-1}$; m_{H_2O} — cantitatea de apă din gazele de ardere (kg) ; g_{H_2O} — frac-

ţia gravimetrică de apă provenită din umiditatea combustibilului; g_H, fracţia gravimetrică de hidrogen din combustibil.

În aviaţie se foloseşte frecvent *puterea calorică volumică* P_{cv} care reprezintă efectul termic al reacţiei de combustie izotermă şi izobară, raportat la unitatea de volum a combustibilului lichid.

Între puterea calorică inferioară P_{ci} şi puterea calorică inferioară volumică P_{civ} există relaţia:

$$P_{civ} = P_{ci} \times \rho, \text{ kJ} \cdot \text{l}^{-1} \tag{11.2}$$

Rezerva de energie disponibilă E, înmagazinată în carburantul de la bordul avionului, care se eliberează prin combustie se calculează cu relaţia:

$$E = P_{civ} \times V, \text{ kJ} \tag{11.3}$$

în care V reprezintă volumul în l de carburant.

Puterea calorică a combstibililor se poate calcula pe baza legii lui Hess sau cu relaţii empirice. *Pentru cărbuni* şi *produse petroliere* s-au elaborat următoarele *relaţii empirice de calcul*, bazate pe analiza elementară sau pe constante fizice:

1. *Relaţia lui Dulong* se aplică pentru cărbuni cu conţinut mic de oxigen, de exemplu pentru huile:

$$P_{cs} = 8100\ g_C + 34400 \left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 2500\ g_S, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \tag{11.4}$$

$$P_{ci} = 8100\ g_C + 28800 \left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 2500\ g_S - 600\ g_{H_2O}, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \tag{11.5}$$

2. *Relaţia lui Mendeleev* se aplică pentru cărbuni şi produse petroliere, eroarea nedepăşind 5%:

$$P_{cs} = 8100\ g_C + 30000\ g_H - 2600\ (g_O - g_S), \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \tag{11.6}$$

$$P_{ci} = 8100\ g_C + 24600\ g_H - 2600\ (g_O - g_S) - 600\ g_{H_2O}, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \tag{11.7}$$

3. *Relaţiile lui Knorre* pentru cărbuni fosili şi păcură:

turbă: $P_{cs} = 8880\ g_C + 26640\ g_H - 3330\ g_O, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ (11.8)

lignit: $P_{cs} = 8700\ g_C + 26100\ g_H - 3260\ g_O, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ (11.9)

huilă: $P_{cs} = 8550\ g_C + 25600\ g_H - 3200\ g_O, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ (11.10)

păcură: $P_{cs} = 8880\ g_C + 26640\ g_H - 3330\ g_O, \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ (11.11)

În relațiile 11.4—11.11 s-au notat cu : g_o și g_s fracțiile gravimetrice de oxigen și de sulf din combustibil.

4. *Relațiile lui Cragoe* adoptate de ASTM D 1405—64 pentru combustibili lichizi petrolieri :

$$P_{cs} = 52 \cdot 10^3 - 8{,}8 \cdot 10^3 \; d^2_{15{,}56}, \; \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$P_{ci} = 46 \cdot 10^3 + 3{,}16 \cdot 10^3 d_{15{,}56} - 8{,}8 \cdot 10^3 \; d^2_{15{,}56}, \; \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \qquad (11.12)$$

5. *Relația de calcul* adoptată de ASTM D 405—68 pentru combustibili petrolieri lichizi :

$$P_{ci} = (a + b \times A \times d_{API}) \times (1 - g_s + 100\, c \times g_s) \qquad (11.13)$$

S-a notat cu : a și b constante care depind de natura combustibilului (tab. 11.1) și c, constantă care depinde de unitatea de măsură

Tabelul 11.1

Constantele a și b pentru combustibilii de aviație

Tip combustibil	kJ/kg	kJ/kg
Benzină de aviație	41955,7	0,20543
JP-3	41728,4	0,24563
JP-4	41814,5	0,24563
JP-5	41688,0	0,24563
Jet A și jet A-1	41679,5	0,25407

aleasă pentru P_{ci} ($c = 0{,}1016$ pentru P_{ci} exprimat în $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; A — punctul de anilină al combustibilului, în °C ; d_{API}, densitatea în grade API.

6. *Relația lui Lavrentiev* pentru fracțiunile petroliere :

$$P_{ci} = 7{,}5 \; A - 2865 \; n_D^{20} + 14080, \; \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \qquad (11.14)$$

în care A este punctul de anilină în °C.

Puterea calorică a unui amestec de gaze combustibile se calculează cu relația de medie ponderată :

$$P_c = \sum_{j=1}^{n} r_j P_{c,j}, \; \text{kcal} \cdot \text{m}^{-3} \; (c \cdot n) \qquad (11.15)$$

În tabelul 11.2 se indică puterea calorică pentru unele gaze combustibile uzuale.

Căldura de ardere a unui propelant pentru motoarele rachetă se exprimă fie prin cantitatea de căldură degajată la combustia unui

Tabelul 11.2

Călduri de ardere ale unor gaze combustibile uscate

Substanța	Reacția de ardere	Căldura de ardere, kcal/kmol	Putere calorică, kcal/m³N	
			superioară	inferioară
Oxid de carbon	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	67636	3018	3018
Hidrogen	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	68317	3047	2579
Hidrogen sulfurat	$H_2S + 1,5O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	134290	5995	5524
Metan	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	212798	9505	8555
Etan	$C_2H_6 + 3,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	372820	16650	15226
Propan	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	530605	23810	21795
Butan	$C_4H_{10} + 6,5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$	687782	30680	28338
Pentan	$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$	845160	37750	34890
Etenă	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	337234	15045	14107
Propenă	$C_3H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	491981	21980	20540
Butenă	$C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$	649757	28995	27110
Acetilenă	$C_2H_2 + 2,5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$	310615	13883	13388
Benzen	$C_6H_6 + 7,5\,O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	783080	34970	33528
Ciclopentan	$C_5H_{10} + 7,5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$	793390	35420	33050

kilogram propelant, fie prin cantitatea de căldură degajată la combustia unui kilogram carburant. *Termenul de propelant definește cuplul carburant-agent de oxidare care prin reacția redox eliberează energia necesară propulsării navei.* Carburanții conțin în majoritate, elemente reducătoare (plasate în stînga azotului în sistemul periodic): C, H, Li, B, Mg, Al, Si etc. și elemente oxidante (plasate în dreapta azotului în sistemul periodic): O, F, Cl.

Și în acest caz se disting două valori pentru căldura de combustie: una superioară care corespunde condițiilor în care produșii de reacție sînt răciți la temperatura normală și una inferioară, cînd produșii de combustie se găsesc în stare de vapori. Dacă printre produșii de ardere se găsesc oxizi și fluoruri ale metalelor și nemetalelor cu temperaturi înalte de fierbere și de topire (B_2O_3, Al_2O_3, AlF_3) atunci în calculul căldurii de combustie se va ține seama de căldura latentă de topire și de vaporizare.

Căldura de combustie superioară raportată la 1 kg propelant se calculează cu relația:

$$\Delta H_{\sigma} = \frac{\sum\limits_{P} n\Delta H_f^0 - \sum\limits_{R} n\Delta H_f^0}{\sum\limits_{R} nM} \times 1000 \qquad (11.16)$$

în care: n — numărul de moli de reactanți (R) și de produși de reacție (P); ΔH_f^0 — entalpia standard de formare; M, masa molară a reactanților (carburant și oxidant).

Exemple de calcul

1. Pentru calculul termic al unui agregat de cazan s-a dat următoarea compoziție elementară a masei totale a cărbunelui brun: 62 % C, 5,6 % H, 0,4 % S combustibil, 22 % O și 10 % H_2O. Să se calculeze puterea calorică superioară și inferioară a combustibilului.

Rezolvare. Se aplcă relațiile de calcul (11.6) și (11.7):

$$P_{cs} = 8100 \times 0{,}62 + 30000 \times 0{,}056 - 2600\,(0{,}22 - 0{,}004) = 6140{,}4 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

$$P_{ci} = 6140{,}4 - 600(0{,}10 - 0{,}056 \times 9) = 5898 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

2. În cazanele unei centrale termoelectrice se arde un combustibil care conține 82,3 % C, 4,22 % H, 10 % O, 0,48 % S combustibil și 3 % umiditate. Pentru a produce 1 kWh energie electrică se consumă 4300 kcal. *Să se calculeze ce cantitate, în kg, de combustibil se consumă inutil timp de 30 zile pentru alimentarea a 50 becuri de cîte 60 W lăsate să ardă în medie 6 h zilnic în afara programului.*

Rezolvare. Se aplică relația de calcul (11.7):

$$P_{ci} = 8100 \times 0{,}823 + 24600 \times 0{,}0422 - 2600\,(0{,}10 - 0{,}0048) - 600 \times 0{,}03 = 7438{,}9 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$50 \times 60 = 3000 \text{ W}; \quad 3000 \times 30 \times 6 = 540000 \text{ Wh} = 540 \text{ kWh}.$$

$$\frac{540 \text{ kWh}}{} \left| \frac{4300 \text{ kcal}}{1 \text{ kWh}} \right| \frac{1 \text{ kg}}{7\,439 \text{ kcal}} = 312{,}14 \text{ kg combustibil}.$$

3. O benzină de cracare are densitatea $d_{15,56} = 0{,}74$. Să se calculeze puterea calorică superioară și inferioară.

Rezolvare. Aplicînd relația (11.12) se obțin:

$$P_{cs} = 52 \cdot 10^3 - 8{,}8 \cdot 10^3 \times 0{,}74^2 = 47181 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1};$$

$$P_{ci} = 46 \cdot 10^3 + 3{,}16 \cdot 10^3 \times 0{,}74 - 8{,}8 \cdot 10^3 \times 0{,}74^2 = 43519 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

4. O benzină de aviație are punctul de anilină egal cu 60°C, densitatea $d_{15,56} = 0{,}759$ și conținutul de sulf egal cu 0,05 %. Să se calculeze puterea calorică inferioară.

Rezolvare. $d_{\text{API}} = \dfrac{141{,}5}{0{,}759} - 131{,}5 = 54{,}93°$ API

Din tabelul (11.1): $a = 41955{,}7$ și $b = 0{,}20543$. Se aplică relația (11.13):

$$P_{ci} = (41955{,}7 + 0{,}20543 \times 60 \times 54{,}93) \times (1 - 0{,}0005 + 100 \times 0{,}1016 \times 0{,}0005) = 42828 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

5. Să se calculeze puterea calorică inferioară a unui produs petrolier care are următoarele caracteristici fizice: densitatea $d_4^{20} = 0{,}81$, masa moleculară medie $\bar{M} = 350$ u, punctul de anilină $A = 56°C$.

Rezolvare. Din tabelul (10.3): $A_1 = 63\ 10^{-5}$. Se aplică ecuația (10.16).

$$n_D^{20} = \frac{69{,}87 \times 0{,}81 - 0{,}4044 \times 63 \times 0{,}81 - 0{,}797 \times 63 + 136{,}566}{5{,}543 \times 0{,}81 - 0{,}746 \times 63 + 126{,}683} =$$

$$= 1{,}4531.$$

Se aplică relația (11.14):

$$P_{ci} = 56 \times 7{,}5 - 2865 \times 1{,}4531 + 14080 = 10337 \text{ kcal kg}^{-1}.$$

6. Să se calculeze puterea calorică volumică și energia disponibilă înmagazinată în 1000 l benzină de aviație, cu densitatea $d_{15,56} = 0{,}7$.

Rezolvare. $P_{ci} = 46 \cdot 10^3 + 3{,}16 \cdot 10^3 \times 0{,}7 - 8{,}8 \cdot 10^3 \times 0{,}7^2 =$
$= 43900 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$P_{civ} = 43900 \times 0{,}7 = 30730 \text{ kJ} \cdot 1^{-1}$; $E = 30730 \times 1000 =$
$= 3{,}073 \cdot 10^7 \text{ kJ}$.

7. Gazul natural conține: 84,7% CH_4, 9,4% C_2H_6, 3% C_3H_8, 1,3% C_4H_{10} și 1,6% N_2 (procente volumetrice). Să se calculeze puterea calorică superioară și inferioară cunoscînd următoarele date:

P_c, kcal · m^{-3} $(c \cdot n)$	$CH_{4(g)}$	$C_2H_{6(g)}$	$C_3H_{8(g)}$	$C_4H_{10(g)}$
P_{cs}	9505	16650	23810	30680
P_{ci}	8555	15226	21795	28338

Rezolvare. Conform relației (11.15):

$$P_{cs} = 0{,}847 \times 9505 + 0{,}094 \times 16650 + 0{,}03 \times 23810 + 0{,}013 \times 30680 =$$
$$= 10729 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-3}\ (c \cdot n).$$

$$P_{ci} = 0{,}847 \times 8555 + 0{,}094 \times 15226 + 0{,}03 \times 21795 + 0{,}013 \times 28338 =$$
$$= 9699{,}6 \text{ kcal} \cdot \text{m}^{-3}\ (c \cdot n).$$

8. Un propelant pentru rachetă este format din aluminiu și oxigen gazos. Cunoscînd ecuația termochimică:

$$2Al_{(s)} + 1{,}5O_{2(g)} = Al_2O_{3(s)} + 398 \text{ kcal}.$$

să se calculeze valoarea inferioară și superioară a căldurii de ardere exprimată în kJ · kg^{-1} propelant. Căldura latentă de topire a oxidului

de aluminiu este 8,2 kcal · mol^{-1} iar căldura latentă de vaporizare este 116 kcal · mol^{-1}.

Rezolvare. $M_{Al_2O_3} = 54 + 1{,}5 \times 32 = 102$ kg · kmol^{-1}.

$$\Delta H_s = -398 \times 1000/102 = -3901{,}96 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} = -16336{,}7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ΔH_i se calculează pentru condiția ca Al_2O_3 să se găsească în stare de vapori, deci:

$$\Delta H_i = 1000 \times (-398 + 8{,}2 + 116)/102 =$$

$$= -2684{,}3 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} = -11238{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

9. Să se calculeze valoarea superioară a căldurii de ardere a propelantului pentru rachete care conține cantități stoechiometrice de ciclohexan și oxigen lichid.

Arderea decurge conform ecuației chimice:

$$C_6H_{12(g)} + 9O_{2(l)} = 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

Se cunosc entalpiile standard de formare la 298 K: $\Delta H^0_{f,\,C_6H_{12(g)}} = -123{,}2$ kJ · mol^{-1}, $\Delta H^0_{f,\,CO_{2(g)}} = -393{,}8$ kJ · mol^{-1}, $\Delta H^0_{f,\,H_2O_{(g)}} = -242$ kJ · mol^{-1} și capacitatea calorică standard a oxigenului lichid $C^0_p = 28{,}89 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Temperatura de fierbere a oxigenului lichid este −182°C, iar căldura lui latentă de vaporizare este 6,833 kJ · mol^{-1}.

Rezolvare. $M_{C_6H_{12}} = 84$ kg · kmol^{-1}, $M_{\text{propelant}} = 84 + 9 \times 32 = 372$ kg · kmol^{-1}.

$$\Delta H^0_{f,\,O_{2(l)}} = 6{,}833 + 0{,}0289 \times (25 + 182) = 12{,}82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_s = \frac{(6\Delta H^0_{f,\,CO_{2(g)}} + 6\Delta H^0_{f,\,H_2O(g)}) - (\Delta H^0_{f,\,C_6H_{12(g)}} + 9\Delta H^0_{f,\,O_{2(l)}})}{372} \times$$

$$\times 1000 = -10233{,}8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

11.2. Bilanțul de materiale al arderii

11.2.1. Arderea combustibilului cu aer ($\lambda \geqslant 1$)

Bilanțul de materiale al combustiei cuprinde *calculul cantității de aer sau de agent oxidant* și *al cantității și compoziției produselor de combustie.* Calculul se efectuează pentru fiecare element combustibil, iar rezultatele se însumează.

Combustia este *completă* cînd fiecare element component din carburant se oxidează la valența maximă. Prin combustia completă

întreaga cantitate de energie chimică conținută în combustibil este eliberată.

Combustia completă poate decurge cu cantitatea stoechiometrică de oxidant (combustie stoechiometrică sau teoretică) sau cu cantitatea de oxidant în exces. În ultimul caz excesul de oxidant se va regăsi în produșii finali ai combustiei.

Arderea combustibilului cu aer este întîlnită frecvent în tehnică și industrie, în cazanele centralelor termoelectrice, în motoarele cu ardere internă, în furnalele înalte, în generatoarele de gaz etc.

Raportul dintre cantitatea de combustibil și cantitatea de aer se numește *dozaj* și se notează cu D. O mărime echivalentă dozajului este raportul dintre cantitatea de combustibil livrată unei cantități oarecare de aer și cantitatea de combustibil ce poate fi arsă teoretic de aceeași cantitate de aer. *Dozajul stoechiometric* se notează D_s.

Raportul dintre cantitatea reală de aer m_{aer}, pe care o are la dispoziție o cantitate oarecare de combustibil și cantitatea minimă de aer necesară arderii teoretice $(m_{aer})_s$ a aceleiași cantități de combustibil se numește *coeficient de exces de aer* și se notează cu λ.

$$\lambda = m_{aer}/(m_{aer})_s \qquad (11.17)$$

Dozajul și coeficientul de exces de aer sînt invers proporționale :

arderea stoechiometrică $D_s = 1,\ \lambda = 1$;

arderea cu exces de aer $D < 1,\ \lambda > 1$

ardere cu lipsă de aer $D > 1,\ \lambda < 1$

În calculul combustiei se va ține seama de cantitatea de azot din aer introdusă în sistemul de alimentare. În tabelul 11.3 se prezintă compoziția aerului uscat. În calculele mai puțin precise se neglijează cantitatea de argon și de dioxid de carbon, în favoarea azotului (77 % N, 23 % O ; % masă).

Tabelul 11.3

Compoziția aerului uscat

Component	Procente de	
	masă	volum
Oxigen	23,10	20,90
Azot	75,55	78,13
Argon	1,30	0,94
Dioxid de carbon	0,05	0,03

Cantitatea de azot din aer, m_N care corespunde cantității de oxigen m_O este :

$$m_N = m_O \times 77/23 = 3{,}35\ m_O \qquad (11.18)$$

Volumul de azot din aer V_N care corespunde volumului de oxigen V_O este:

$$V_N = V_O \times 79/21 = 3{,}76\ V_O \tag{11.19}$$

Cantitatea de aer care corespunde cantității de oxigen este:

$$m_{aer} = m_O \times 100/23 = 4{,}35\ m_O \tag{11.20}$$

Cantitatea de oxigen se calculează din ecuația chimică prin calcul stoechiometric.

Volumul de aer V_{aer} care corespunde volumului de oxigen este:

$$V_{aer} = V_O \times 100/21 = 4{,}76\ V_O \tag{11.21}$$

1. *Arderea combustibilului definit prin formula moleculară* $C_cH_hS_sO_oN_n$.

Calculele se efectuează pe baza reacțiilor de ardere ale elementelor componente:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2;\ H_2 + 0{,}5\,O_2 \rightarrow H_2O;\ S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Masa moleculară a combustibilului este: $M = 12\,c + h + 32\,s + 32\,o + 14\,n$

Arderea stoechiometrică, $\lambda = 1$

Reacția de ardere a combustibilului este:

$$C_cH_hS_sO_oN_n + \left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right)O_2 = c\,CO_2 + \frac{h}{2}\,H_2O + s\,SO_2 + \frac{n}{2}\,N_2$$

Cantitatea stoechiometrică de oxigen:

$$(n_O)_s = c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\ \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}.$$

$$(m_O)_s = \frac{32}{M}\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right)\ \text{kg} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

$$(V_O)_s = \frac{22{,}4}{M}\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right)\ \text{m}^3\text{N} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Cantitatea de aer corespunzătoare:

$$(n_{aer})_s = 4{,}76\ (n_O)_s\ \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}.$$

$$(m_{aer})_s = 4{,}35\ (m_O)_s\ \text{kg} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Volumul de aer corespunzător :

$$(V_{aer})_s = 4{,}76\ (V_o)_s\ \text{m}^3\text{N} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Cantitatea de azot din aer :

$$(n_N)_s = 3{,}76\ (n_o)_s \quad \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}.$$

$$(m_N)_s = 3{,}35\ (m_o)_s \quad \text{kg} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Volumul de azot din aer :

$$(V_N)_s = 3{,}76\ (V_o)_s\ \text{m}^3\text{N} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Compoziția gazelor de ardere este calculată în tabelul 11.4 din ecuația de ardere pe baza calculului stoechiometric.

Cantitatea totală de gaze de ardere umede este :

$$n_{gaze\ umede} = c + \frac{h}{2} + s + 3{,}76\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + \frac{n}{2}\ \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}.$$

$$m_{gaze\ umede} = \frac{1}{M}\left(44\,c + 9\,h + 32\,s + 3{,}76 \times 32\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + 14\,n\right)\ \text{kg} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

$$V_{gaze\ umede} = \frac{22{,}41}{M}\left(c + \frac{h}{2} + s + 3{,}76\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + \frac{n}{2}\right)\ \text{m}^3\text{N} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Arderea cu exces de aer ($\lambda > 1$).

Reacția de ardere a combustibilului este :

$$C_cH_hO_oS_sN_n + \lambda\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) = c\,CO_2 + \frac{h}{2}\,H_2O + \frac{n}{2}\,N_2 + (\lambda - 1)\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right)O_2$$

Cantitatea de oxigen :

$$n_o = \lambda\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right)\ \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}.$$

Tabelul 11.4

Compoziția gazelor de ardere

	CO_2	H_2O	SO_2	N_2
kmol · (kmol comb.)$^{-1}$	c	$\frac{h}{2}$	s	$n_N = (n_N)_s + \frac{n}{2} = 3,76\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + \frac{n}{2}$
kg · (kg comb.)$^{-1}$	$\frac{44}{M}c$	$\frac{9\,h}{M}$	$\frac{32\,s}{M}$	$m_N = (m_N)_s + \frac{n}{2} = \frac{3,76\times 32}{M}\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + \frac{14}{M}n$
m^{3}N · (kg comb.)$^{-1}$	$\frac{22,41}{M}c$	$\frac{22,41}{2\,M}h$	$\frac{22,41}{M}s$	$V_N = (V_N)_s + \frac{n}{2} = \frac{22,41}{M}\left(3,76\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + \frac{n}{2}\right)$

Tabelul 11.5

Compoziția gazelor de ardere

	kmol(kmol comb.)$^{-1}$	kg(kg comb.)$^{-1}$	m^{3}N(kg comb.)$^{-1}$
CO_2	$\frac{g_C}{12} = 0,0833\ g_C$	$\frac{g_C}{12}\cdot 44 = 3,667\ g_C$	$\frac{g_C}{12}\cdot 22,41 = 1,868\ g_C$
H_2O	$\frac{g_H}{2} + \frac{g_{H_2O}}{18}$	$9g_H + g_{H_2O}$	$22,41\left(\frac{g_H}{2} + \frac{g_{H_2O}}{18}\right)$
SO_2	$\frac{g_S}{32} = 0,0312\ g_S$	$\frac{g_S}{32}\cdot 64 = 2\,g_S$	$\frac{g_S}{32}\cdot 22,41 = 0,700\ g_S$
N_2	$3,76\left(\frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{4} + \frac{g_S - g_O}{32}\right) + \frac{g_N}{28}$	$32\left[3,76\left(\frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{4} + \frac{g_S - g_O}{32}\right) + g_N\right]$	$22,41\left[3,76\left(\frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{4} + \frac{g_S - g_O}{32}\right) + \frac{g_N}{28}\right]$

Cantitatea de oxigen în exces, regăsit în gazele de ardere:

$$(n_O)_{exces} = (\lambda - 1)\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}.$$

Cantitatea de azot din gazele de ardere:

$$n_N = \lambda \cdot 3{,}76\left(c + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2}\right) + \frac{n}{2} \text{kmol} \cdot (\text{kmol comb.})^{-1}$$

Cantitatea totală de aer folosită în combustie:

$$n_{aer} = (n_{aer})_s + (n_{aer})_{exces} = \lambda (n_{aer})_s \text{ kmol} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Cantitatea de CO_2, H_2O și SO_2 din gazele de ardere se calculează cu relațiile de la punctul 1 (p. 290).

2. *Arderea combustibilului definit prin analiză elementară*

Combustibilul are următoarea compoziție elementară exprimată în fracții gravimetrice: g_C, g_H, g_S, g_O, g_N, g_{H_2O}

$$1 \text{ kg combustibil} = g_C + g_H + g_S + g_O + g_N + g_{H_2O}$$

$$1 \text{ kg combustibil conține: } \left(\frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{2} + \frac{g_S}{32} + \frac{g_O}{32} + \frac{g_N}{28} + \frac{g_{H_2O}}{18}\right) \text{kmol}.$$

În calcule se iau în considerare reacțiile de ardere ale fiecărui element component combustibil (C, H, S).

Arderea stoechiometrică ($\lambda = 1$).

Cantitatea necesară de oxigen:

$$(n_O)_s = \frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{4} + \frac{g_S}{32} - \frac{g_O}{32} = 0{,}0833\ g_C + 0{,}25\ g_H + 0{,}0312\,(g_S - g_O) \text{ kmol} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}$$

$$(m_O)_s = \frac{32}{12} g_C + \frac{32}{4} g_H + \frac{32}{32} g_S - \frac{32}{32} g_O = 2{,}667\ g_C + 8\ g_H + g_S - g_O \text{ kg} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}$$

$$(V_O)_s = 22{,}41\left(\frac{g_C}{12} + \frac{g_H}{4} + \frac{g_S}{32} - \frac{g_O}{32}\right) = 1{,}867\ g_C + 5{,}602\ g_H + 0{,}7\,(g_S - g_O) \text{ m}^3\text{N} \cdot (\text{kg comb.})^{-1}.$$

Compoziția gazelor de ardere este calculată în tabelul 11.5.

3. *Arderea amestecului de combustibili gazoşi definiţi prin fracţii volumetrice*

Amestecul de combustibili gazoşi este definit prin fracţiile volumetrice : r_{CO}, r_{H_2}, $r_{C_mH_n}$, r_{N_2}.

1 m³ amestec combustibil $= r_{CO} + r_{H_2} + r_{C_mH_n} + r_{N_2}$.

Reacţiile de ardere ale componentelor combustibile sînt :

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 ; \; H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O ; \; C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4} O_2\right) \rightarrow$$

$$\rightarrow m\, CO_2 + \frac{n}{2} H_2O.$$

Arderea stoechiometrică ($\lambda = 1$).

Volumul de oxigen necesar este :

$$(V_O)_s = \frac{r_{CO}}{2} + \frac{r_{H_2}}{2} + \left(m + \frac{n}{4}\right) r_{C_mH_n} \quad m^3N \cdot (m^3N \text{ comb.})^{-1}.$$

Compoziţia gazelor de ardere este :

$$V_{CO_2} = r_{CO} + m\, r_{C_mH_n} \quad m^3N \cdot (m^3N \text{ comb.})^{-1}.$$

$$V_{H_2O} = r_{H_2} + \frac{n}{2} r_{C_mH_n} \quad m^3N \cdot (m^3N \text{ comb.})^{-1}.$$

$$V_{N_2} = r_{N_2} + 3{,}76\, (V_O)_s \quad m^3N \cdot (m^3N \text{ comb.})^{-1}.$$

În calculul arderii cu exces de aer se va ţine seama de excesul de oxigen :

$$(V_{aer})_{exces} = 4{,}76\ (\lambda - 1)\ (V_O)_s \quad m^3N \cdot (m^3N \text{ comb.})^{-1}.$$

Volumul de azot din gazele de ardere este :

$$V_N = 3{,}76\ \lambda\ (V_O)_s + r_{N_2} \quad m^3N \cdot (m^3N \text{ comb.})^{-1}.$$

Exemple de calcul

10. Să se calculeze cantitatea de aer necesară pentru arderea unui kmol octan, cu un coeficient de exces de aer $\lambda = 1{,}6$ şi compoziţia în procente molare a produselor de ardere uscate şi umede.

Rezolvare. $C_8H_{18} + 12{,}5\, O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$.

$(n_O)_s = 8 + (18/4) = 12{,}5$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$.

$n_{aer} = 4{,}76 \times 1{,}6 \times 12{,}5 = 95{,}20$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$.

$(n_O)_{exces} = 0{,}6 \times 12{,}5 = 7{,}5$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$;

$n_N = 3{,}76 \times 1{,}6 \times 12{,}5 = 75{,}2$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$;

$n_{CO_2} = 8$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$;

$n_{H_2O} = 9$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$;

$n_{gaze\ umede} = 7{,}5 + 75{,}2 + 8 + 9 = 99{,}7$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$.

$n_{gaze\ uscate} = 7{,}5 + 75{,}2 + 8 = 90{,}7$ kmol · (kmol comb.)$^{-1}$.

Compoziţia gazelor arse umede în procente molare:

$7{,}5 \times 100/99{,}7 = 7{,}52\%\ O_2$; $75{,}2 \times 100/99{,}7 = 75{,}43\%\ N_2$;

$8 \times 100/99{,}7 = 8{,}02\%\ CO_2$; $9 \times 100/99{,}7 = 9{,}03\%\ H_2O$.

Compoziţia gazelor arse uscate în procente molare:

$7{,}5 \times 100/90{,}7 = 8{,}27\%\ O_2$; $75{,}2 \times 100/90{,}7 = 82{,}91\%\ N_2$;

$8 \times 100/90{,}7 = 8{,}82\%\ CO_2$.

11. Alimentarea unui motor cu aprindere prin scînteie se face cu o benzină care conţine:

85,09% C, 14,9% H şi 0,01% S.

Se cere să se calculeze: 1. Cantitatea de aer necesară combustiei unui kg combustibil, cu un coeficient exces de aer $\lambda = 1{,}2$.

2. Compoziţia gazelor arse umede în procente de masă.

Rezolvare. 1. $(m_O)_s = 2{,}667 \times 0{,}8509 + 8 \times 0{,}149 + 0{,}0001 = 3{,}461$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

$m_{aer} = 4{,}35 \times 1{,}2 \times 3{,}461 = 18{,}067$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

$2 \cdot (m_O)_{exces} = 0{,}2 \times 3{,}461 = 0{,}692$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

$m_N = 3{,}76 \times 1{,}2 \times 3{,}461 = 15{,}616$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

$m_{CO_2} = 3{,}667 \times 0{,}8509 = 3{,}120$ kg · (kg comb.$^{-1}$).

$m_{H_2O} = 9 \times 0{,}149 = 1{,}341$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

$m_{SO_2} = 2 \times 0{,}0001 = 0{,}0002$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

$m_{gaze\ umede} = 0{,}692 + 15{,}616 + 3{,}12 + 1{,}341 + 0{,}0002 = 20{,}769$ kg · (kg comb.)$^{-1}$.

Compoziţia gazelor arse umede în procente de masă:

$0{,}692 \times 100/20{,}769 = 3{,}331\%\ O_2$, $15{,}616 \times 100/20{,}769 = 75{,}19\%\ N_2$

$3{,}12 \times 100/20{,}769 = 15{,}022\%\ CO_2$, $1{,}341 \times 100/20{,}769 = 6{,}456\%\ H_2O$

$0{,}0002 \times 100/20{,}769 = 0{,}001\%$.

12. Într-un cazan se arde un amestec combustibil gazos cu următoarea compoziţie în procente volumetrice : 5 % H_2, 25 % CO, 10 % CO_2, 60 % N_2. Excesul de aer în focar este $\lambda = 1{,}2$. Să se calculeze volumul de aer necesar combustiei şi compoziţia în procente volumetrice a produselor de ardere.

Rezolvare. $(V_o)_s = 0{,}05/2 + 0{,}25/2 = 0{,}15\ m^3N \cdot (m^3N\ comb.)^{-1}$.

$$V_{aer} = 0{,}15 \times 1{,}2 \times 4{,}76 = 0{,}857\ m^3N \cdot (m^3N\ comb.)^{-1}.$$

$$(V_o)_{exces} = 0{,}15 \times 0{,}2 = 0{,}03\ m^3N \cdot (m^3N\ comb.)^{-1}.$$

$$V_{CO_2} = 0{,}10 + 0{,}25 = 0{,}35\ m^3N \cdot (m^3N\ comb)^{-1}.$$

$$V_{H_2O} = 0{,}05\ m^3N \cdot (m^3N\ comb.)^{-1}.$$

$$V_{N_2} = 0{,}60 + 0{,}15 \times 1{,}2 \times 3{,}76 = 1{,}28\ m^3N \cdot (m^3N\ comb.)^{-1}.$$

$$V_{gaze\ umede} = 0{,}03 + 0{,}35 + 0{,}05 + 1{,}28 = 1{,}71\ m^3N \cdot (m^3N\ comb.)^{-1}.$$

Compoziţia în procente volumetrice a gazelor de ardere :

$0{,}03 \times 100/1{,}71 = 1{,}76$ % O_2 ; $\quad 0{,}35 \times 100/1{,}71 = 20{,}47$ % CO_2

$0{,}05 \times 100/1{,}71 = 2{,}92$ % H_2O ; $\quad 1{,}28 \times 100/1{,}71 = 74{,}85$ % N_2.

11.2.2. Arderea incompletă cu aer

În procesele tehnice de ardere, chiar *în condiţiile unui coeficient de exces de aer* $\lambda > 1$, *este posibil ca din cauza neomogenităţii amestecului aer-combustibil, sau din frînarea reacţiilor de ardere la stadiul de CO, prin influenţa suprafeţelor reci din focare, oxidarea combustibilului să nu fie completă.* În produsele de ardere apar CO, H_2, CH_4.

Coeficientul de exces de aer pentru arderea incompletă a combustibililor care conţin cantităţi neglijabile de oxigen şi azot este :

$$\lambda = \frac{1 - r_{CO_2} - r_{CO} - r_{O_2}}{1 - r_{CO_2} - 4{,}78\, r_{O_2} + 0{,}89\, r_{CO}} \qquad (11.22)$$

Indicele caracteristic μ al arderii incomplete definit prin fracţia de carbon conţinut în combustibil care este oxidat incomplet se calculează cu relaţia :

$$\mu = r_{CO}/(r_{CO} + r_{CO_2}) \qquad (11.23)$$

în care r_i reprezintă fracţia volumetrică a unui component i din amestec.

Compoziţia produselor de ardere incompletă se calculează pe baza bilanţului masic total şi parţial. Pentru arderea incompletă ($\lambda < 1$)

a unui combustibil definit prin formula moleculară C_cH_h care decurge conform ecuației chimice :

$$C_cH_h + \lambda\left(c + \frac{h}{4}\right)O_2 + 3{,}76\,\lambda\left(c + \frac{h}{4}\right)N_2 = n_{CO_2} + n_{CO} + \\ + n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{N_2}$$

se poate scrie ecuația de bilanț masic total :

$$12\,c + h + 32\,\lambda\left(c + \frac{h}{4}\right) + 28 \times 3{,}76\,\lambda\left(c + \frac{h}{4}\right) = 44\,n_{CO_2} + \\ + 28\,n_{CO} + 18\,n_{H_2O} + 2\,n_{H_2} + 28\,n_{N_2}$$

și ecuațiile de bilanț masic parțial :

$$c = n_{CO_2} + n_{CO};\ 0{,}5\,h = n_{H_2O} + n_{H_2};\ 0{,}5 \times 3{,}76\,\lambda\left(c + \frac{h}{4}\right) = n_{N_2};$$

$$0{,}5\,\lambda\left(c + \frac{h}{4}\right) = 0{,}5\,n_{CO} + 0{,}5\,n_{H_2O} + n_{CO_2}.$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații liniare se determină compoziția amestecului gazelor de ardere.

Exemple de calcul

13. Într-un cazan se arde un amestec combustibil. Analiza gazelor arse indică : 12 % CO_2, 4,2 % O_2 și 0,6 % CO (în volume). Se cere : să se calculeze coeficientul de exces de aer și fracția de cărbune incomplet ars.

Rezolvare. $\lambda = \dfrac{1 - 0{,}12 - 0{,}042 - 0{,}006}{1 - 0{,}12 - 4{,}78 \times 0{,}042 + 0{,}89 \times 0{,}006} = 1{,}215.$

$$\mu = 0{,}006/(0{,}006 + 0{,}12) = 0{,}0476 \text{ sau } 4{,}76\,\%.$$

14. La arderea incompletă a unui cărbune care conține 60 % C raportat la masa totală s-au obținut 90 m^3 CO_2 și 30 m^3 CO, volume măsurate la 227°C și 740 mm Hg. Se cere să se calculeze :

1. Cantitatea totală de combustibil ars și volumul de aer consumat.

2. Cantitatea de căldură eliberată la ardere și pierderea de căldură datorată arderii incomplete.

Rezolvare. 1. Volumele de CO_2 și CO în condiții normale calculate cu ecuația $P_1V_1/T_1 = P_0V_0/T_0$ sînt :

$$V_{CO_2} = 273 \times 740 \times 90/760 \times 500 = 47{,}85\ m^3;$$

$$V_{CO} = 273 \times 740 \times 30/760 \times 500 = 15{,}95 \text{ m}^3$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 8050 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (1)};$$

$$C + 0{,}5\, O_2 \rightarrow CO + 2370 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (2)}$$

Din reacţia (1) rezultă: 47,85 m^3 O_2; $47{,}85 \times 12/22{,}4 = 25{,}63$ kg C.

Din reacţia (2) rezultă: 7,98 m^3 O_2; $15{,}95 \times 12/22{,}4 = 8{,}54$ kg C.

Cantitatea totală de C ars: $25{,}63 + 8{,}54 = 34{,}17$ kg.

Cantitatea de combustibil ars: $34{,}17 \times 100/60 = 56{,}95$ kg.

Volumul total de O_2 consumat: $47{,}85 + 7{,}98 = 55{,}83$ m^3N.

Volumul de aer consumat: $4{,}76 \times 55{,}83 = 265{,}75$ m^3N.

2. Căldura degajată la arderea carbonului conform:

$$\text{ec (1)}: \; -25{,}63 \times 8050 = -206321{,}5 \text{ kcal};$$

$$\text{ec (2)}: \; -8{,}54 \times 2370 = -20239{,}8 \text{ kcal}.$$

Cantitatea totală de căldură eliberată: $-(206321{,}5 + 20239{,}8) = -226561{,}3$ kcal.

Pierderea de căldură la 1 kg combustibil: $-(8050 - 2\,370) = -5680$ kcal.

Pierderea totală de căldură: $-5680 \times 8{,}54 = -48507$ kcal.

15. O reacţie tipică de ardere incompletă a unui propelant lichid în motorul rachetă este:

$$C_8H_{18} + 6O_2 = n_{CO} + n_{H_2} + n_{H_2O}$$

Să se calculeze compoziţia în procente molare a gazelor provenite din arderea unui kmol octan.

Rezolvare. Se întocmesc ecuaţiile de bilanţ parţial masic:

$$8 = n_{CO}; \; 18 = 2\, n_{H_2} + 2\, n_{H_2O}; \; 6 = n_{CO} + n_{H_2O}$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii rezultă: $n_{H_2} = 5$ kmol, $n_{H_2O} = 4$ kmol; $n_{CO} = 8$ kmol.

Deci: $100 \times 8/17 = 47{,}06\,\%$ CO; $100 \times 5/17 = 29{,}41\,\%$ H_2;

$$100 \times 4/17 = 23{,}53\,\% \; H_2O$$

11.2.3. Arderea propelanţilor

Combustia propelanţilor chimici pentru rachete reprezintă reacţia de oxidare a elementelor componente din propelant care este însoţită de un efect puternic exoterm. De exemplu combustia pro-

pelantului lichid format din heptan și fluor decurge conform ecuației termochimice :

$$C_7H_{16(l)} + 22\,F_{2(l)} = 7\,CF_{4(g)} + 16\,HF_{(g)} + 2320\ \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Combustia monopropelanților care conțin în aceeași moleculă atît carburantul cît și oxidantul decurge printr-o oxidare intramoleculară. De exemplu folosirea ca monopropelant a trinitratului de glicerină se bazează pe următoarea ecuație termochimică :

$$4C_3H_5(ONO_2)_{3(l)} = 12CO_{2(g)} + 10H_2O_{(g)} + 6N_{2(g)} + O_{2(g)} + \\ + 1485\ \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

În calculul combustiei propelanții sînt definiți prin formula moleculară sau prin formula specifică.

Între coeficienții formulei moleculare $C_CH_HB_B \ldots O_OF_F$ și ai formulei specifice $C_cH_hB_b \ldots O_oF_f$ există relația :

$$\frac{C}{c} = \frac{H}{h} = \frac{B}{b} \cdots \frac{O}{o} = \frac{F}{f} = \frac{M}{1000} \qquad (11.24)$$

Pentru un amestec format din α kg propelant $C_{c_1}H_{h_1}B_{b_1} \ldots O_{o_1}$ și β kg propelant $C_{c_2}H_{h_2}B_{b_2} \ldots O_{o_2}$ se poate scrie formula specifică generală $(\alpha + \beta)\ C_cH_hB_b \ldots O_o$. Coeficienții c, h, $b \ldots 0$ sînt determinați de următorul sistem de ecuații liniare :

$$\begin{aligned} c &= (\alpha c_1 + \beta c_2) / (\alpha + \beta) \\ h &= (\alpha h_1 + \beta h_2) / (\alpha + \beta) \\ b &= (\alpha b_1 + \beta b_2) / (\alpha + \beta) \qquad (11.25) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ o &= (\alpha o_1 + \beta o_2)\ (\alpha + \beta) \end{aligned}$$

Compoziți propelantului se exprimă fie prin precizarea concentrației speciilor oxidante și speciilor reducătoare din propelant, fie prin *raportul de dozare* Ø care este definit prin raportul dintre cantitatea de carburant (m_{carb}) și cantitatea de oxidant (m_{ox}) din propelant :

$$Ø = m_{carb}/m_{ox} \qquad (11.26)$$

Raportul echivalent de dozare Ø* este definit de relația :

$$Ø^* = Ø/Ø_s \qquad (11.27)$$

în care $Ø_s$, reprezintă *raportul stoechiometric de dozare* care se calculează cu una din relaţiile următoare, aplicabile pentru următoarele cazuri :

1. *Propelantul este definit prin formula moleculară :*

$$Ø_s = \frac{M_{carb}}{M_{ox}} \times \frac{\sum\limits_{I'} (n_{I'}\, \nu_{I'})_{ox}}{(-1) \sum\limits_{I} (n_I \nu_I)_{carb}} \qquad (11.28)$$

S-au notat cu : M — masa moleculară a speciei carburante (*carb*) sau oxidante (*ox*) ; n_I numărul de atomi ai elementului chimic I din formula moleculară a carburantului ; $\nu_{I'}$ valenţa disponibilă a elementului chimic I din oxidant ; ν_I valenţa disponibilă a elementului chimic I din carburant.

Valenţele ν ale diferitelor elemente se introduc în relaţia (11.28) cu semnele corespunzătoare (tabelul 11.6).

Tabelul 11.6

Valenţele disponibile ale unor elemente chimice din compoziţia propelanţilor

Element chimice	Valenţa disponibliă	Element chimic	Valenţa disponibilă
H	−1	Na	−1
He	0	Mg	−2
Li	−1	Al	−3
Be	−2	Si	−4
B	−3	P	−
C	−4	S	+2
N	−	Cl	+1
O	+2	Ar	0
F	+1	K	−1
Ne	0		

2. *Propelantul este definit prin formula specifică :*

$$Ø_s = \frac{\sum\limits_{I'} (i\, \nu_{I'})_{ox}}{(-1) \sum\limits_{I} (i \nu_I)_{carb}} \qquad (11.29)$$

S-a notat cu : $\nu_{I'}$ valenţa disponibilă a elementului chimic I' din care i' atg sînt prezenţi în formula specifică a oxidantului ; ν_I valenţa disponibilă a elementului chimic I din care i atg sînt prezenţi în formula specifică a carburantului.

Formula specifică a propelantului $C_{NC}H_{NH} \ldots O_{NO}F_{NF}$ format din oxidantul $C_cH_h \ldots O_oF_f$ și carburantul $C'_cH'_h \ldots O'_oF'_f$, în raportul de dozare Ø se calculează astfel:

$$ØC_cH_h \ldots O_oF_f + C'_cH'_h \ldots O'_oF'_f = (1 + Ø)C_{NC}H_{NH} \ldots O_{NO}F_{NF} \tag{11.30}$$

în care: $NC = (c' + Øc)/(1 + Ø)$; $NH = (h' + Øh)/(1 + Ø)$, ...

Exemple de calcul

16. Un propelant lichid conține ciclohexan și acid azotic. Se cere să se calculeze:

1. Coeficienții stoechiometrici din ecuația de combustie completă.
2. Compoziția stoechiometrică a propelantului, în procente de masă.
3. Densitatea amestecului propelant cunoscînd densitatea componentelor:

$$\rho_{C_6H_{12}} = 0{,}7943 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ și } \rho_{HNO_3} = 1{,}14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

4. Formula specifică a propelantului.
5. Raportul de dozare stoechiometrică $Ø_s$.

Rezolvare. 1. $5C_6H_{12} + 36HNO_3 = 30CO_2 + 48H_2O + 18N_2$

sau: $C_6H_{12} + 7{,}2HNO_3 = 6CO_2 + 9{,}6H_2O + 3{,}6N_2$.

2. $M_{C_6H_{12}} = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{HNO_3} = 63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$100 \times 84/(84 + 7{,}2 \times 63) = 15{,}63\,\% \ C_6H_{12}; \ 100 \times 7{,}2 \times 63/(84 + 7{,}2 \times 63) = 84{,}37\,\% \ HNO_3.$$

3. $\rho = (84 + 7{,}2 \times 63)/((84/0{,}7943) + (7{,}2 \times 63/1{,}14)) = 1{,}067 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

4. Formula specifică pentru C_6H_{12}: $\frac{C_{6000}}{84} \ \frac{H_{12000}}{84} = C_{71{,}43}H_{142{,}86}$

Formula specifică pentru HNO_3: $\frac{H_{1000}}{63} \ \frac{N_{1000}}{63} \ \frac{O_{3000}}{63} =$

$= H_{15{,}87}N_{15{,}87}O_{47{,}62}$.

Formula specifică a propelantului este $C_cH_hN_nO_o$ unde:

$$c = 0{,}1563 \times 71{,}43 = 11{,}16; \ h = 0{,}1563 \times 142{,}86 + 0{,}8437 \times 15{,}87 = 35{,}72$$

$$n = 0{,}8437 \times 15{,}87 = 13{,}39\,;\ o = 0{,}8437 \times 47{,}62 = 40{,}18.$$

Rezultă : $C_{11;16}H_{35,72}N_{13,39}O_{40,18}$.

$$5.\ \text{Ø}_s = \frac{2 \times 47{,}62 - 15{,}87}{(-1)(-4 \times 71{,}43 - 142{,}86)} = 0{,}185$$

sau : $$84/(7{,}2 \times 63) = 0{,}185.$$

17. Să se calculeze raportul de dozare stoechiometrică Ø_s pentru amestecul de oxidant ON 7030 (care conţine 70 % N_2O_4 şi 30 % NO_2) şi de carburant, alcool metilic, care constituie un propelant chimic pentru motorul rachetă. În calcule se vor folosi formulele specifice ale carburantului şi oxidantului.

Cunoscînd raportul de dozare $\text{Ø} = 0{,}718$ să se calculeze Ø^*

Rezolvare. $M_{N_2O_4} = 92\ g \cdot mol^{-1}$, $M_{NO_2} = 46\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{CH_3OH} = 32\ g \cdot mol^{-1}$; N_2O_4 şi NO_2 au aceeaşi formulă brută.

Formula specifică a oxidantului : $\frac{N_{2000}}{92}\frac{O_{4000}}{92} = N_{21,74}O_{43,48}$

Formula specifică a carburantului :

$$\frac{C_{1000}}{32}\frac{H_{4000}}{32}\frac{O_{1000}}{32} = C_{31,25}H_{125}O_{31,25}$$

Raportul de combinare stoechiometrică Ø_s este :

$$\text{Ø}_s = \frac{2 \times 43{,}48}{(-1)(-4 \times 31{,}25 - 125 + 2 \times 31{,}25)} = 0{,}464\,;$$

$$\text{Ø}^* = \frac{0{,}718}{0{,}464} = 1{,}547$$

18. Să se calculeze raportul stoechiometric de dozare pentru amestecul de acid azotic şi alcool izopropilic.

Rezolvare. $M_{HNO_3} = 63\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{C_3H_8O} = 60\ g \cdot mol^{-1}$.

$$\text{Ø}_s = \frac{60}{63} \cdot \frac{-1 + 2 \times 3}{(-1)(-3 \times 4 - 8 + 2 \times 1)} = 0{,}265$$

19. Un propelant solid conţine 80 % perclorat de amoniu NH_4ClO_4 şi 20 % poliester cu formula brută $C_{23}H_{28}O_4$ (carburant-liant). Să se scrie formula moleculară a propelantului pentru 1 mol oxidant.

Rezolvare. $M_{NH_4ClO_4} = 117{,}5\ g \cdot mol^{-1}$; $M_{C_{23}H_{28}O_4} = 368\ g \cdot mol^{-1}$.

Compoziția în fracții molare a propelantului este :

$$x_{NH_4ClO_4} = \frac{0{,}8/117{,}5}{(0{,}8/117{,}5) + (0{,}2/368)} = 0{,}9261\,;$$

$$x_{C_{23}H_{28}O_4} = 1 - 0{,}9261 = 0{,}0739$$

1 mol oxidant ... $0{,}0739/0{,}9261 = 0{,}0798$ moli poliester

$$NH_4ClO_4 + 0{,}0798\ C_{23}H_{28}O_4 = C_CH_HO_OCl_{Cl}N_N$$

unde : $C = 0{,}0798 \times 23 = 1{,}8354\,;\ H = 0{,}0798 \times 28 + 4 = 6{,}2344,$

$$O = 0{,}0798 \times 4 + 4 = 4{,}3192,\ Cl = 1\,;\ N = 1.$$

Deci : $C_{1,8354}H_{6,2344}O_{4,3192}NCl$.

11.3. Calculul compoziției de echilibru a produselor de ardere

11.3.1. Metoda etapei intermediare

La temperaturi ridicate produsele de ardere sînt parțial disociate. Gazele provenite prin arderea cărbunilor și combustibililor petrolieri disociază conform următoarelor ecuații :

$CO + 0{,}5\,O_2 \rightleftarrows CO_2$	r	(1)
$H_2 + 0{,}5\,O_2 \rightleftarrows H_2O$	s	(2)
$OH + 0{,}5\,H_2 \rightleftarrows H_2O$	t	(3)
$NO \rightleftarrows 0{,}5\,N_2 + 0{,}5\,O_2$	x	(4)
$H \rightleftarrows 0{,}5\,H_2$	y	(5)
$O \rightleftarrows 0{,}5\,O_2$	z	(6)

Ecuațiile au fost astfel scrise încît reacția de la stînga la dreapta să fie exotermă. S-au notat alăturat cu r, s, t, x, y, z, gradele de disociere ale produselor de ardere.

Numărul componentelor din sistemul multicomponent care participă la reacțiile de echilibru, în condiții precizate de temperatură și presiune se alege în funcție de precizia cerută pentru descrierea compoziției de echilibru. În calculele tehnice se neglijează reacțiile de echilibru în care gradul de disociere al produsului de ardere este mai mic decît 0,01 %.

La *alegerea sistemului de ecuații chimice* care descrie sistemul multicomponent la echilibru *se ține seama de următoarele recomandări*:

1. Pînă la 1400 K reacțiile de disociere ale gazelor de ardere pot fi neglijate.

2. Pînă la 2000 K se obține o precizie satisfăcătoare considerînd reacțiile (1) și (2) sau reacția (1) și reacția gazului de apă:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$

3. Pînă la temperatura de 2500 K se obțin rezultate suficient de exacte, luînd în considerare reacțiile 1—3.

Compoziția de echilibru se calculează cu metode bazate fie pe expresiile constantelor de echilibru, fie pe minimul entalpiei libere totale a sistemului multicomponent (v. cap. 4.7). În primul caz s-au elaborat metoda etapei intermediare și metoda directă de calcul.

Metoda etapei intermediare presupune formarea produșilor de ardere intermediari care disociază în condițiile existente de temperatură și presiune. Calculul comportă următoarele stadii:

1. Calcularea numărului de moli din produșii intermediari rezultați prin ardere. Pentru combustibilul definit prin formula moleculară $C_cH_hO_o$ gazele arse conțin $n^0_{CO_2}$, n^0_{CO}, $n^0_{H_2O}$, $n^0_{H_2}$, $n^0_{O_2}$, $n^0_{N_2}$ moli. În funcție de dozaj, numărul componentelor intermediare se reduce: *amestec teoretic* ($\lambda = 1$): n^0_{CO}, $n^0_{H_2}$, $n^0_{O_2} = 0$; amestec bogat ($\lambda < 1$): $n^0_{O_2} = 0$; *amestec sărac* ($\lambda > 1$): n^0_{CO}, $n^0_{H_2} = 0$.

Numărul n^0_i din fiecare componentă intermediară i, rezultată prin ardere în etapa intermediară se calculează astfel

— pentru arderea cu $\lambda \geqslant 1$ se folosesc relațiile din paragraful 11.2.

— pentru arderea cu $\lambda < 1$ se rezolvă sistemul de ecuații de bilanț masic.

2. Se stabilesc reacțiile de disociere implicate în calculul compoziției de echilibru. Pentru presiunea de 1 atm și temperatura > 2500 K se iau în considerare reacțiile de echilibru (1—6). Expresiile constantelor de echilibru exprimate în termeni de presiuni parțiale sînt următoarele:

$$K_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO} \cdot n^{0,5}_{O_2}} \left(\frac{n}{P}\right)^{0,5}; \quad K_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2} \cdot n^{0,5}_{O_2}} \left(\frac{n}{P}\right)^{0,5}$$

$$K_{OH} = \frac{n_{H_2O}}{n^{0,5}_{H_2} \cdot n_{OH}} \left(\frac{n}{P}\right)^{0,5}; \quad K_{NO} = \frac{n^{0,5}_{N_2} \cdot n^{0,5}_{O_2}}{n_{NO}};$$

$$K_H = \frac{n^{0,5}_{H_2}}{n_H} \left(\frac{n}{P}\right); \quad K_O = \frac{n^{0,5}_{O_2}}{n_O} \left(\frac{n}{P}\right)^{0,5}$$

Tabelul 11.7

Calculul concentrațiilor de echilibru

$\lambda > 1$

kmoli	CO_2	H_2O	O_2	N_2	CO	OH	H_2	NO	H	O
Inițial (produse ardere)	n_{CO_2}	n_{H_2O}	n_{O_2}	n_{N_2}	—	—	—	—	—	—
La echilibru	$n_{CO_2} - r$	$n_{H_2O} - s - t$	$n_{O_2} + \frac{r}{2} + \frac{s}{2} - \frac{x}{2} - \frac{z}{2}$	$n_{N_2} - \frac{x}{2}$	r	t	$s + \frac{t}{2} - \frac{y}{2}$	x	y	z

Total $$n = n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2} + \frac{r}{2} + \frac{s}{2} + \frac{t}{2} + \frac{y}{2} + \frac{z}{2}$$

$\lambda < 1$

kmoli	CO_2	H_2O	CO	N_2	H_2	O_2	OH	NO	H	O
Inițial (produse ardere)	n_{CO_2}	n_{H_2O}	n_{CO}	n_{N_2}	n_{H_2}	—	—	—	—	—
La echilibru	$n_{CO_2} - r$	$n_{H_2O} - s - t$	$n_{CO} + r$	$n_{N_2} - \frac{x}{2}$	$n_{H_2} + s + \frac{t}{2} - \frac{y}{2}$	$\frac{r}{2} + \frac{s}{2} - \frac{x}{2} - \frac{z}{2}$	t	x	y	z

Total $$n = n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{H_2} + n_{N_2} + \frac{r}{2} + \frac{s}{2} + \frac{t}{2} + \frac{y}{2} + \frac{z}{2}$$

n_i reprezintă numărul de moli din fiecare specie (moleculă, atom, radical) la echilibru, calculat conform indicațiilor din tabelul 11.7.

Exemplu de calcul

20. Să se calculeze compoziţia de echilibru exprimată în procente molare a produselor gazoase rezultate la arderea stoechiometrică cu aer a unui amestec echimolecular de metan şi etan aflat la temperatura de 1800 K şi presiunea de 36 atm. Se cunoaşte $K_{CO_2} = 4{,}82 \cdot 10^4$ atm$^{-0,5}$ pentru condiţiile date.

Rezolvare. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; $C_2H_6 + 3{,}5O_2 \rightarrow$
$\rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

Se aplică metoda etapei intermediare. Produsele iniţiale de ardere sînt CO_2, H_2O, N_2:

$$n_{CO_2} = 0{,}5 + 0{,}5 \times 2 = 1{,}5 \text{ kmol} \cdot (\text{kmol amestec comb.})^{-1}.$$

$$n_{H_2O} = 2 \times 0{,}5 + 0{,}5 \times 3 = 2{,}5 \text{ kmol} \cdot (\text{kmol amestec comb.})^{-1}.$$

$$n_{N_2} = 3{,}76(0{,}5 \times 2 + 0{,}5 \times 3{,}5) = 10{,}34 \text{ kmol} \cdot (\text{kmol amestec comb.})^{-1}.$$

Pentru $P = 36$ atm şi $T = 1800$ K se poate considera, fără a introduce o eroare apreciabilă, numai reacţia de disociere: $CO_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} + 0{,}5O_{2(g)}$.

Se întocmeşte schema următoare:

kmoli	CO_2	H_2O	N_2	CO	O_2
n_0	1,5	2,5	10,34	0	0
n_{ech}	1,5—r	2,5	10,34	r	0,5r

$n = \sum n_{ech} = 14{,}34 + 0{,}5r.$

$$4{,}82 \cdot 10^4 = \frac{1{,}5 - r}{r \times (0{,}5\,r)^{0,5}} \times \left(\frac{14{,}34 + 0{,}5\,r}{36}\right)^{0,5}; \quad r = 0{,}00092$$

Rezultă: $n_{CO_2} = 1{,}49908$ kmol;

$n_{H_2O} = 2{,}5$ kmol; $n_{N_2} = 10{,}34$ kmol; $n_{CO} = 0{,}00092$ kmol; $n_{O_2} = 0{,}00046$ kmol; $n = 14{,}34046$ kmol.

Compoziţia în procente molare:

$$100 \times 1{,}49908/14{,}34046 = 10{,}45\,\%\ CO_2;$$

$100 \times 2{,}5/14{,}34046 = 17{,}43\,\%\ H_2O$; $100 \times 10{,}34/14{,}34046 = 72{,}11\,\%\ N_2$; $100 \times 0{,}00092/14{,}34046 = 0{,}007\,\%$ CO; $100 \times 0{,}00046/14{,}34046 = 0{,}003\,\%\ O_2$.

21. Să se calculeze produsele rezultate prin arderea gazului de apă cu o cantitate insuficientă de aer ($\lambda = 0{,}9$), aflate la temperatura de 2100 K și presiunea de 1 atm. Gazul de apă are următoarea compoziție exprimată în procente volumetrice: 51% H_2, 48% CO, 1% CO_2. Se dau următoarele constante de echilibru:

$$CO_{(g)} + 0{,}5O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}; \qquad K_{2100} = 354 \text{ atm}^{-0{,}5} \qquad (1)$$

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)} + H_{2(g)}; \qquad K_{2100} = 0{,}193 \qquad (2)$$

Se va considera comportarea ideală a gazelor.

Rezolvare. Cantitatea de oxigen consumată la arderea unui kmol amestec combustibil este:

$$n_{O_2} = 0{,}9 \times 0{,}5 \times (0{,}51 + 0{,}48) = 0{,}4455 \text{ kmol}$$

Cantitatea de azot corespunzătoare: $0{,}4455 \times 3{,}76 = 1{,}6751$ kmol
Ecuația de ardere ($\lambda = 0{,}9$) este:

$$0{,}51\,H_2 + 0{,}48\,CO + 0{,}01\,CO_2 + 0{,}4455\,O_2 + 1{,}7651\,N_2 =$$
$$= n_{CO_2}CO_2 + n_{CO}CO + 0{,}51\,H_2O + 1{,}6751\,N_2.$$

Din ecuațiile de bilanț parțial:

$$(C)\ 0{,}48 + 0{,}01 = n_{CO_2} + n_{CO}; \quad (O)\ 0{,}48 \times 2 + 0{,}01 + 0{,}4455 = 2\,n_{CO_2} + n_{CO} + 0{,}51$$

rezultă: $n_{CO_2} = 0{,}4155$ kmol, $n_{CO} = 0{,}0745$ kmol.

Pentru condițiile date se iau în considerare reacțiile de echilibru (1) și (2).

Se întocmește schema:

kmoli	CO_2	CO	H_2O	H_2	O_2	N_2
n	0,4155	0,0745	0,51	0	0	1,6751
n_{ech}	$0{,}4155 - r + w$	$0{,}0745 + r - w$	$0{,}51 - w$	w	$0{,}5r$	1,6751

$n = \sum n_{ech} = 2{,}6751 + 0{,}5\,r$

în care s-au notat: r gradul de disociere al CO_2 în reacția (1) și w gradul de transformare al CO în reacția (2).

Constantele de echilibru pentru reacțiile (1) și (2) sînt:

$$354 = \frac{(0{,}4155 - r + w)(2{,}6751 + 0{,}5\,r)^{0{,}5}}{(0{,}0745 + r - w)(0{,}5\,r)^{0{,}5}}$$

$$0{,}193 = \frac{(0{,}4155 - r + w)w}{(0{,}0745 + r - w)(0{,}51 - w)}$$

Rezultă : $r = 0{,}002$; $w = 0{,}014$.

Deci : $n_{CO_2} = 0{,}4275$ kmol, $n_{CO} = 0{,}0625$ kmol, $n_{H_2O} =$ $= 0{,}496$ kmol, $n_{H_2} = 0{,}014$ kmol, $n_{O_2} = 0{,}001$ kmol, $n_{N_2} =$ $= 1{,}6751$ kmol.

Compoziţia de echilibru în procente molare este :

$100 \times 0{,}4275/2{,}6761 = 15{,}97\,\%$ CO_2 ; $100 \times 0{,}0625/2{,}6761 =$ $= 2{,}34\,\%$ CO ;

$100 \times 0{,}496/2{,}6761 = 18{,}53\,\%$ H_2O ; $100 \times 0{,}014/2{,}6761 =$ $= 0{,}52\,\%$ H_2 ;

$100 \times 0{,}001/2{,}6761 = 0{,}04\,\%$ O_2 ; $100 \times 1{,}6751/2{,}6761 = 62{,}60\,\%$ N_2

11.3.2. Metoda directă de calcul

Metoda directă de calcul se aplică atît combustibililor cît şi propelanţilor pentru motoarele rachetă.

Calculul cuprinde următoarele etape :

1. Definirea produşilor de combustie ţinînd seama de procesele de disociere care au loc la temperaturi înalte şi precizarea stării de agregare a produşilor. În funcţie de natura chimică a propelantului (sau combustibilului), de temperatură şi de presiune, produsele de ardere pot fi : molecule neutre (CO_2, CO, H_2O, HF, NO, B_2O_3 etc.), atomi (O, H, N, F, Cl etc.), radicali liberi (OH, BO etc.) şi ioni (F^-, NO^+, Li^+ etc.) la temperaturi peste 5000 K.

2. Stabilirea sistemului de ecuaţii care definesc compoziţia de echilibru la temperatura şi presiunea sistemului pe bază de :

— ecuaţii de bilanţ masic al elementelor ;
— ecuaţii de bilanţ masic al sarcinilor electrice din ioni ;
— ecuaţiile constantelor de echilibru.

Sistemul de ecuaţii algebrice neliniare se rezolvă prin metode grafice sau numerice, metoda Newton-Raphson fiind frecvent utilizată. Calculele sînt laborioase, de aceea pentru sistemele formate dintr-un număr mare de componente la echilibru se impune programarea pentru calculatorul electronic.

Exemple de calcul

22. Să se calculeze compoziţia de echilibru a produselor formate prin combustia unui propelant constituit din F_2 şi H_2, în amestec stoechiometric, la temperatura de 4500 K şi presiunea de 14,548 atm.

Se cunosc constantele de echilibru pentru următoarele reacții, determinate la temperatura și presiunea sistemului :

$$H_{(g)} + F_{(g)} \rightleftarrows HF_{(g)},\ K_{HF} = 1{,}3059\ atm^{-1} \qquad (1)$$

$$2\,H_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)},\ K_{H_2} = 0{,}064461\ atm^{-1} \qquad (2)$$

Rezolvare. La 4500 K : F_2 este total disociat ; concentrația speciilor ionice este neglijabilă ; sistemul nu conține faze condensate.

Reacția de ardere : $F_2 + H_2 \rightarrow n_{HF}HF + n_{H_2}H_2 + n_H H + n_F F$.

Sistemul chimic la echilibru este descris de următoarele ecuații de bilanț masic :

$$n = n_{HF} + n_{H_2} + n_H + n_F ;\ 2 = n_{HF} + n_F ;\ 2 = n_{HF} + 2\,n_{H_2} + n_H$$

și de ecuațiile constantelor de echilibru :

$$K_{HF} \times P = \frac{n_{HF} \times n}{n_F \times n_H} ;\ K_{H_2} \times P = \frac{n_{H_2} \times n}{n_H^2}$$

Se notează cu r gradul de transformare al HF în reacția (1) și cu s, gradul de disociere al H_2 în reacția (2) și se întocmește schema următoare :

moli	H	F	H_2	HF
n_0	2	2	0	0
n_{ech}	$2-r-2s$	$2-r$	s	r

$$n = \sum n_{ech} = 4 - r - s$$

Sistemul de 5 ecuații cu 5 necunoscute poate fi simplificat :

$$P \times K_{HF} = 14{,}548 \times 1{,}3059 = \frac{r(4 - r - s)}{(2 - r)(2 - r - 2s)}$$

$$\frac{K_{HF}}{K_{H_2}} = \frac{1{,}3059}{0{,}064461} = \frac{r(2 - r - 2s)}{s(2 - r)}$$

Rezultă : $r = 1{,}5,\ s = 0{,}05712$.

Concentrațiile la echilibru sînt : $n_{H_2} = 0{,}05712$ mol ;

$n_F = 0{,}50$ mol ; $n_H = 0{,}38576$ mol ; $n_{HF} = 1{,}5$ mol

sau :

$100 \times 0{,}05712/2{,}44288 = 2{,}34\ \%\ H_2$; $100 \times 0{,}5/2{,}44288 = 20{,}47\ \%\ F$;

$100 \times 0{,}38576/2{,}44288 = 15{,}79\ \%\ H$ și $100 \times 1{,}5/2{,}44288 = 61{,}4\ \%\ HF$.

11.4. Calculul temperaturii de ardere

Temperatura de ardere teoretică (*temperatura flăcării*) este temperatura maximă care poate fi atinsă teoretic prin arderea completă și adiabatică a unui combustibil. *Calculul temperaturii de ardere* se poate efectua pentru *arderea la volum constant* (*temperatura de explozie*) și *arderea la presiunea constantă.*

La temperatură joasă pînă la 1400 K, influența disocierii gazelor de ardere este neglijabilă. Peste 1400 K cantitatea de căldură degajată la ardere este consumată total, o parte la încălzirea produselor de ardere și parțial pentru disocierea lor.

Calculul temperaturii de ardere se bazează pe bilanțul termic al procesului de ardere. Se consideră că reacția decurge în două etape :

(1) Reactanți $(T_0,\ P) \rightarrow$ Produși $(T_0,\ P)$; ΔH_{T_0}

(2) Produși $(T_0,\ P) \rightarrow$ Produși $(T_a,\ P)$; $\int_{T_0}^{T_a} \sum_{\mathrm{Pr}} \nu_i C_{pi}\, \mathrm{d}T$

Pentru întregul proces :

(3) Reactanți $(T_0,\ P) \rightarrow$ Produși $(T_a,\ P)$.

Variația totală de entalpie a sistemului, considerînd că transformarea este adiabatică (deci neglijînd pierderile de căldură prin conducție și radiație) este :

$$\Delta H = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_a} \sum_{\mathrm{Pr}} \nu_i C_{pi}\, \mathrm{d}T = 0. \qquad (11.31)$$

Utilizînd un raționament similar, temperatura de ardere la volum constant se calculează cu relația :

$$\Delta U = \Delta U_{T_0} + \int_{T_0}^{T_a} \sum_{\mathrm{Pr}} \nu_i C_{vi}\, \mathrm{d}T = 0 \qquad (11.32)$$

S-au notat cu : C_{pi} și C_{vi} capacitățile calorice molare la presiune și respectiv la volum constant ale gazelor de ardere ; ΔH_{T_0}, variația de entalpie în reacția de combustie (la P și T_0) ; ΔU_{T_0}, variația de energie internă în reacția de combustie (la V și T_0).

Limita inferioară de temperatură este 273 K sau 298 K, în ultimul caz eroarea introdusă în calcul, fiind neglijabilă.

Calculul se poate efectua pe baza valorilor C_p tabelate ale produselor de ardere sau mai precis pe baza funcţiilor $C_p = f(T)$ ale produselor de reacţie.

Rezolvarea ecuaţiei (11.32) se poate efectua numeric sau grafic.

O metodă operativă constă în trasarea diagramei $H-T$ sau $U-T$, pentru 1 kmol gaze arse sau pentru cantitatea corespunzătoare unui kmol (sau kg) combustibil. În calcule se pot folosi valorile entalpiilor sensibile H_s sau energiilor interne sensibile U_s, tabelate la diferite temperaturi, pentru gazele arse uzuale :

$$H_s = \int_0^T C_p \, \mathrm{d}T \tag{11.33}$$

$$U_s = \int_0^T C_v \, \mathrm{d}T \tag{11.34}$$

Exemple de calcul

23. Să se calculeze temperatura de ardere adiabatică a oxidului de carbon cu aer în cantitate stoechiometrică, la presiunea de 1 atm, considerînd că : 1) amestecul combustibil — aer intră în focar la temperatura de 298 K ; 2) amestecul combustibil-aer intră în focar preîncălzit la temperatura de 400 K ; 3) temperatura iniţială a amestecului aer-combustibil este 298 K ; se ia în considerare disocierea dioxidului de carbon.

Se dau următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H^0_{f298}$, cal · mol^{-1}	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1} (298—2500 K)
$CO_{(g)}$	—26416	$6{,}79 + 0{,}98 \cdot 10^{-3} T - 0{,}11 \cdot 10^5 T^{-2}$
$CO_{2(g)}$	—94050	$10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3} T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2}$
$O_{2(g)}$	0	$8{,}643 + 0{,}202 \cdot 10^{-3} T - 1{,}03 \cdot 10^5 T^{-2}$
$N_{2(g)}$	0	$6{,}65 + 10^{-3} T$

şi următoarele valori ale constantei de echilibru a reacţiei de disociere a CO_2, la diferite temperaturi :

T, K	2200	2250	2300	2350	2400
K_{CO_2}, atm$^{-0,5}$	178	114	81,3	60,7	43,9

Rezolvare. 1) $\Delta H^0_{298} = -94050 + 26416 = -67634$ cal.

Reacția de ardere cu cantități stoechiometrice de aer a CO este

$$CO_{(g)} + 0{,}5O_{2(g)} + 1{,}88N_{2(g)} = CO_{2(g)} + 1{,}88N_{2(g)} + 67634 \text{ cal.}$$

$$\sum_{Pr} \nu_i C_{pi} = \nu_{CO_2}(C_p^0)_{CO_2} + \nu_{N_2}(C_p^0)_{N_2} = 23{,}05 + 4{,}04 \cdot 10^{-3} T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Deci: $$67634 = \int_{298}^{T_a} (23{,}05 + 4{,}04 \cdot 10^{-3} T - 2{,}04 \cdot 10^5 T^{-2})\, dT.$$

$$67634 = 23{,}05\,(T_a - 298) + 2{,}02 \cdot 10^{-3}(T_a^2 - 298^2) + + 2{,}04 \cdot 10^5(T_a^{-1} - 298^{-1})$$

Aplicînd o metodă iterativă de calcul se obține: $T_a = 2650$ K.

2. Variația totală a entalpiei sistemului este:

$$\Delta H = \int_{298}^{T_a} \sum_{Pr} \nu_i C_{pi}\, dT + \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^{400} \sum_{R} \nu_i C_{pi}\, dT = 0$$

$$\sum_{R} \nu_i C_{pi} = 23{,}61 + 2{,}96 \cdot 10^{-3} T - 0{,}63 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\int_{298}^{400} \sum_{R} \nu_i C_{pi}\, dT = 23{,}61(400 - 298) + 1{,}48 \cdot 10^{-3}(400^2 - 298^2) + + 0{,}63 \cdot 10^5(400^{-1} - 298^{-1}) = 2460 \text{ cal.}$$

Deci: $$67634 + 2460 = 23{,}05(T_a - 298) + 2{,}02 \cdot 10^{-3}(T_a^2 - 298^2) + 2{,}04 \cdot 10^5(T_a^{-1} - 298^{-1}).$$

Rezultă: $T_a = 2723$ K.

3) disocierea are ca efect scăderea temperaturii de ardere, care deci, se va situa sub 2650 K. Un interval acoperitor ar fi 2200—2400 K.

Se notează cu r gradul de disociere pentru reacția: $CO + 0{,}5O_2 \rightleftarrows CO_2$

kmoli	CO_2	CO	O_2	N_2
n_0	1	0	0,5	1,88
n_{ech}	1—r	r	0,5+0,5r	1,88

$n = \sum n_{ech} = 3{,}38 + 0{,}5r$

$$K = \frac{(1 - r)(3{,}38 + 0{,}5\, r)^{0{,}5}}{r \times (0{,}5 + 0{,}5\, r)^{0{,}5}}$$

Prin rezolvarea acestei ecuații la diferite temperaturi în intervalul 2200—2400 K se obține compoziția gazelor arse la temperaturile respective:

$$\sum_{\text{Pr}} \nu_i C_{pi} = (1 - r)(10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3}\, T - 2{,}04 \cdot 10^{5}\, T^{-2}) +$$

$$+ r(6{,}79 + 0{,}98 \cdot 10^{-3} T - 0{,}11 \cdot 10^{5} T^{-2}) + 0{,}5(1 + r)(8{,}643 +$$

$$+ 0{,}202 \cdot 10^{-3}\, T - 1{,}03 \cdot 10^{5} T^{-2}) + 1{,}88(6{,}65 + 10^{-3} T).$$

Pentru 2200 K: $r = 0{,}014$; $\sum_{\text{Pr}} \nu_i C_{pi} = 27{,}38 + 4{,}121 \cdot 10^{-3} T -$

$$- 2{,}53 \cdot 10^{5} T^{-2}; \quad \int_{298}^{2200} \sum_{\text{Pr}} \nu_i C_{pi} = 61132 \text{ cal} \neq 67634 \text{ cal}.$$

Prin încercări succesive și interpolare se obține: $T_a = 2380$ K.

24. Să se calculeze temperatura teoretică de ardere a etenei în aer ($\lambda = 1{,}4$) știind că procesul decurge adiabatic, la presiunea de 1 atm. Temperatura inițială a amestecului combustibil-aer este 350 K. Căldura de ardere izobară a etenei la 350 K este 318271 kcal · kmol^{-1}. În calcule se va neglija disocierea gazelor arse.

Rezolvare. Ecuația de ardere a etenei cu aer ($\lambda = 1{,}4$) este:

$$C_2H_4 + 1{,}4 \times 3O_2 + 3{,}76 \times 1{,}4 \times 3N_2 = 2CO_2 + 2H_2O +$$

$$+ 0{,}4 \times 3O_2 + 3{,}76 \times 1{,}4 \times 3N_2$$

sau $C_2H_4 + 4{,}2O_2 + 15{,}79N_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 1{,}2O_2 + 15{,}79\ N_2$.

Folosind anexa 6 se calculează în tabelul 11.8, entalpia sensibilă pentru 1 kmol de gaze arse, cu relația: $H_s = \sum_i r_i (H_s)_i$.

Tabelul 11.8

Calculul entalpiei sensibile H_s a gazelor arse

Gaze	n, kmoli	r	H_S (kcal.kmol^{-1}) la temperatura absolută de:							
			350	600	900	1200	1500	1800	2100	2300
CO_2	2	0,0953	2724	5325	8935	12865	16986	21232	25564	28490
H_2O	2	0,0953	2801	4891	7627	10636	13900	17379	21032	23541
O_2	1,2	0,0572	2431	4272	6660	9173	11758	14403	17101	18925
N_2	15,79	0,7522	2430	4194	6420	8785	11244	13772	16344	18077
	$\Sigma n = 20{,}99$	$\sum_i r_i H_{si} = 2493$		4373	6789	9372	12074	14863	17713	19639

Cu aceste valori ale entalpiei sensibile la diferite temperaturi se calculează diagrama $H_s - T$ din figura 11.1.

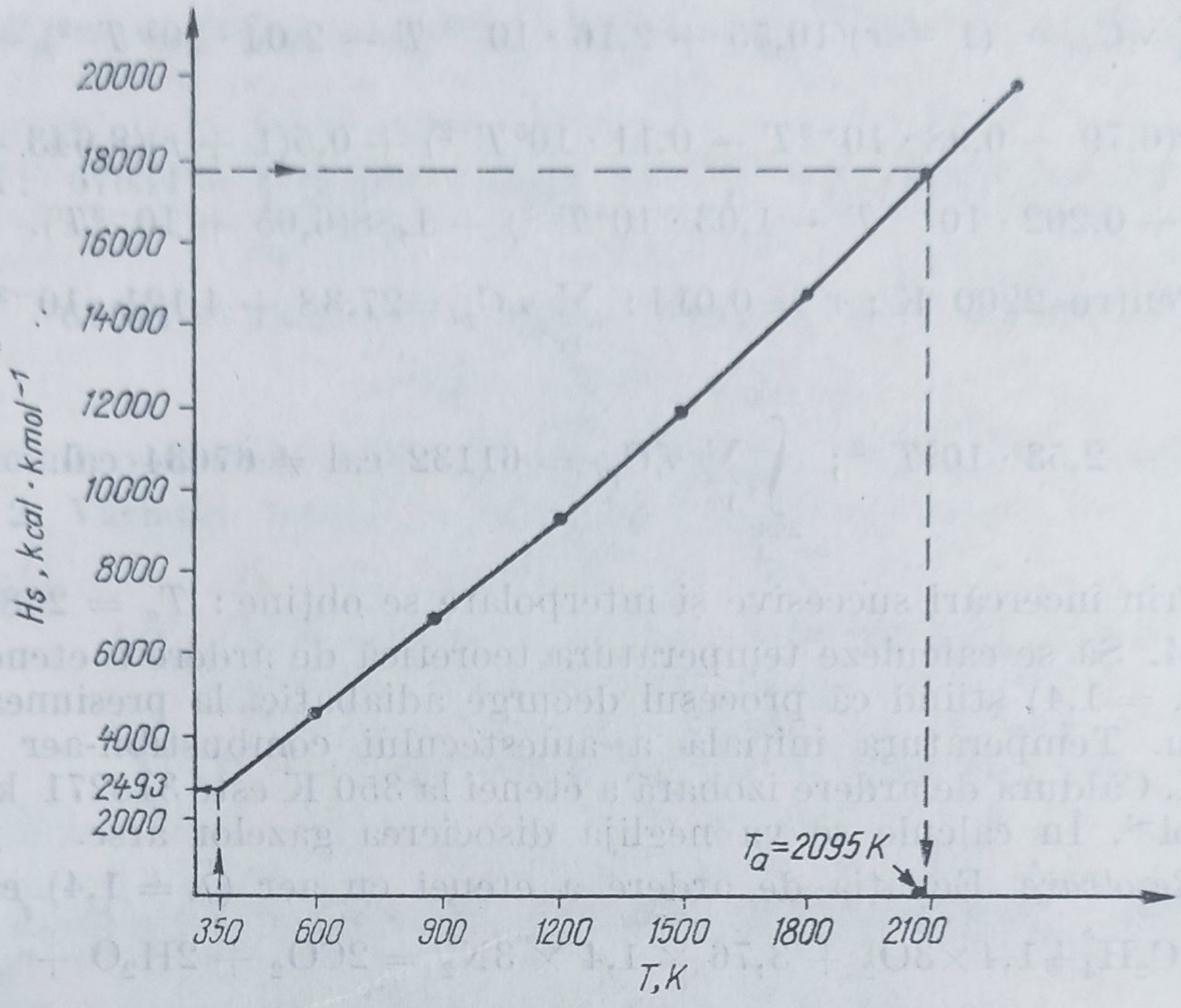


Fig. 11.1. Diagrama $H_s - T$.

Căldura de reacție la presiune constantă și la 350 K ce se obține prin arderea etenei care formează 1 kmol gaze arse este:

$$(\Delta H)_{350} = (1/20{,}99) \times 318271 = 15163 \text{ kcal.}$$

Deoarece arderea este adiabatică, entalpia sensibilă finală a unui kmol de gaze arse va fi:

$$(H_s)_{T_0} = (H_s)_{350} + (\Delta H)_{350} = 2493 + 15163 = 17656 \text{ kcal.}$$

Introducînd această valoare în diagrama construită se găsește temperatura de ardere: $T_a = 2095$ K.

11.5. Probleme

1. Un lignit brut conține 31% umiditate totală, 45,2% C, 3,1% H, 0,5% S combustibil și 20,2% O. Prin deshidratarea lignitului sub presiune se obține un lignit ameliorat care conține 9,5%

umiditate totală, 62% C, 4,4% H, 0,4% S combustibil și 23,7% O. Se cere să se calculeze puterea calorică inferioară: 1) a lignitului brut și 2) a lignitului ameliorat:

R. 1) 3725,6 kcal · kg^{-1}; 2) 5441,6 kcal · kg^{-1}.

2. Să se calculeze puterea calorică superioară și inferioară a unei gazoline cu următoarea compoziție în procente volumetrice: 0,63% C_3H_6, 1,77% C_3H_8, 52,40% C_4H_{10}, 45,20% C_5H_{12} folosind datele din tabelul 11.2.

R. $P_{cs} = 33664$ · kcal · m^{-3}N, $P_{ci} = 31101$ kcal · m^{-3}N.

3. Să se calculeze puterea calorică superioară și inferioară pentru ciclohexan și benzen, calculînd întîi fracțiile gravimetrice.

R. Ciclohexan: $P_{cs} = 11229{,}5$ kcal · kg^{-1}; $P_{ci} = 10457{,}8$ kcal · kg^{-1}.

Benzen: $P_{cs} = 9784$ kcal · kg^{-1}, $P_{ci} = 9368{,}8$ kcal · kg^{-1}.

4. O benzină de aviație care conține 0,08% S și 14,2% H are punctul de anilină $A = 56$°C și densitatea $d_{15,56} = 0{,}71$. Să se calculeze puterea calorică inferioară și superioară.

R. 1) $P_{cs} = 46258$ kJ · kg^{-1}; $P_{ci} = 43048$ kJ · kg^{-1}.

5. Un petrol de aviație conține 86,3% C și 13,7% H și are densitatea egală cu 0,83 kg · dm^{-3}. Să se calculeze: 1) puterea calorică inferioară volumică, 2) energia înmagazinată în 100 l combustibil; 3) volumul de aer necesar pentru arderea stoechiometrică a unui kg benzină; 4) compoziția produselor de ardere în procente volumetrice.

R. 1) 8599 kcal · l^{-1}; 2) 859900 kcal; 3) 11,322 m^{3}N · kg^{-1} benzină; 4) 13,32% CO_2, 12,71% H_2O, 73,97% N_2.

6. Să se calculeze puterea calorică superioară și inferioară a unui combustibil lichid petrolier care are densitatea $d_{15;56} = 0{,}8$.

R. $P_{cs} = 46368$ kJ · kg^{-1}; $P_{ci} = 42896$ kJ · kg^{-1}.

7. Un cărbune conține 68% C, 2,4% H_2, 3,6% O_2, 1% S, 6% umiditate și 19% cenușă. Să se calculeze:

1. Puterea calorică superioară și inferioară în kJ · kg^{-1}.

2. Cantitățile produselor de ardere pentru 1 kg combustibil ($\lambda = 1$).

R. 1) $P_{cs} = 25792$ kJ · kg^{-1}, $P_{ci} = 25100$ kJ · kg^{-1};

2) 2,4934 kg CO_2, 0,2760 kg H_2O, 0,0200 kg SO_2, 6,6315 kg N_2.

8. Un gaz de cocserie are următoarea compoziție în procente volumetrice: 3% CO_2, 7% CO, 30% CH_4, 54% H_2 și 6% N_2. Să se calculeze:

1. Puterea calorică inferioară a amestecului combustibil folosind datele din tabelul 11.2.

2. Cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi 2 kmoli amestec gazos la presiune constantă de la 300 la 500 K, folosind valorile entalpiilor sensibile din anexa 6.

3. Cantitatea de aer necesară arderii teoretice a 2 kmoli gaz de cocserie și compoziția produselor de ardere, în procente volumetrice.

R. 1) 4170,4 kcal · $m^{-3}N$; 2) 3167 kcal; 3) 193 m^3N;

4) 8% CO_2, 22,78% H_2O, 69,22% N_2.

9. Un kmol amestec echimolecular este format din vapori de benzen și de octan. Să se calculeze:

1. Căldura de ardere la presiune constantă la temperatura de 800 K, cunoscînd căldurile de ardere la volum constant, la aceeași temperatură: $(\Delta U)_{C_6H_6} = 757628$ kcal · $kmol^{-1}$ și $(\Delta U)_{C_8H_{18}} = 1228000$ kcal · $kmol^{-1}$.

2. Cantitatea de aer necesară combustiei cu coeficientul de exces $\lambda = 1{,}2$.

3. Compoziția în procente volumetrice a produselor de ardere.

R. 1) 989635 kcal · mol^{-1}; 2) 1279,5 m^3 N; 3) 11,64% CO_2, 9,98% H_2O, 75,05 % N_2 și 3,33% O_2.

10. În focarul unui cazan se arde păcură care are următoarea compoziție elementară: 85% C, 12,5% H, 2,5% O. Să se calculeze:

1. Puterea calorică superioară.

2. Volumul de aer necesar combustiei, cu un coeficient de exces de aer $\lambda = 1{,}6$, a unui kg păcură.

3. Volumul total de gaze umede provenit din arderea unui kg combustibil.

4. Compoziția în procente volumetrice a gazelor de ardere.

R. 1) 10570 kcal · kg^{-1}; 2) 17,286 m^3N; 3) 17,963 m^3N; 4) 8,80% CO_2, 7,80% H_2O, 75,84% N_2, 7,56% O_2.

11. Un motor cu aprindere prin comprimare se alimentează cu un amestec de motorină și aer cu coeficientul de exces de aer $\lambda = 2$. La analiza elementară a motorinei s-a găsit următoarea compoziție elementară: 86,4% C, 13,5% H, 0,1% O. Să se calculeze:

1. Volumul de aer necesar combustiei.

2. Compoziția gazelor arse, în procente volumetrice, luînd în considerare reacția de disociere a CO_2 la temperatura de 2000 K și la presiunea de 1 atm. Se dă $K_{2000} = 733$ $atm^{-0,5}$.

R. 22,55 $m^3N \cdot (kg\ comb.)^{-1}$; 2) 6,90% CO_2, 6,49% H_2O, 10,18% O_2, 76,4% N_2, 0,03% CO.

12. Să se calculeze volumul de oxigen necesar combustiei teoretice a etanolului $C_2H_5—OH$ și compoziția în procente molare a gazelor

arse la temperatura de 2550 K și presiunea de 1 atm, considerînd reacția de disociere a dioxidului de carbon și reacția de disociere a apei în H_2 și O_2.

Constantele de echilibru ale reacțiilor de disociere determinate pentru aceleași condiții sînt : $K_{CO_2} = 20{,}8\ atm^{-0,5}$, $K_{H_2O} = 138\ atm^{-0,5}$.

R. 1) 1,461 $m^3N \cdot (kg\ comb.)^{-1}$; 2) 8,91% CO_2, 17,18% H_2O, 67,88% N_2, 0,88% H_2, 2,01% O_2, 3,14% CO.

13. Analiza gazelor arse rezultate la combustia incompletă a unui combustibil indică 9% CO_2, 3,46% CO, 0,04% O_2. Să se calculeze : 1) coeficientul de exces de aer ; 2) procentul de carbon incomplet oxidat.

R. 1) 0,932 ; 2) 27,77%.

14. La arderea incompletă a unui cărbune, datorată neomogenității amestecului combustibil-aer, analiza gazelor arse indică 12,5% CO_2, 1% CO, 6,4% O_2. Analiza cenușii evacuate indică 20% C nears în cenușă. Cărbunele conține 63% C și prezintă un conținut de cenușă de 10,8%. Să se calculeze :

1. Coeficientul de exces de aer.
2. Fracția de carbon incomplet oxidat.
3. Masa carbonului ars complet (în CO_2) raportat la 1 kg combustibil.

R. 1) 1,386 ; 2) 0,0741 ; 3) 0,5583 $kgC \cdot (kg\ comb.)^{-1}$.

15. Un propelant pentru rachete conține un oxidant, acidul azotic și un carburant format din 0,8 kg hidrazină (H_2N-NH_2) și 0,2 kg petrol cu formula specifică $C_{71,30}H_{142,60}$. Să se calculeze formula specifică a propelantului la raportul de combinare stoechiometrică.

R : $C_{4,27}H_{49,61}N_{26,09}O_{33,35}$.

16. Un propelant pentru rachete este format din anilină ($C_6H_5NH_2$) și acid azotic. Se cere :

1. Reacția de combustie scrisă pentru 1 kmol anilină.
2. Compoziția propelantului în procente gravimetrice la raportul stoechiometric al componentelor ($Ø_s = 1$).
3. Formula specifică a propelantului.
4. Densitatea propelantului cunoscînd :

$$\rho_{HNO_3} = 1{,}5129\ g \cdot cm^{-3}, \quad \rho_{C_6H_5NH_2} = 1{,}022 \cdot g \cdot cm^{-3}.$$

R. 1) $C_6H_7N + 31HNO_3 = 6CO_2 + 19H_2O + 31NO_2 + 0{,}5N_2$; 2) 4,55% C_6H_7N, 95,45% HNO_3 ; 3) $C_{2,93}H_{18,57}N_{15,64}O_{45,45}$; 4) 1,49 $g \cdot cm^{-3}$.

17. Să se calculeze raportul de combinare stoechiometrică pentru propelantul format din acid azotic și rășină epoxidică cu formula brută $C_{18}H_{20}O_3$.

R. 0,262.

18. Să se calculeze temperatura de ardere la combustia completă a cărbunelui, la presiune constantă de 1 atm cu : 1) oxigen pur şi 2) cu cantitatea teoretică de aer. Temperatura iniţială a amestecului combustibil-aer este 298 K. Se cunosc următoarele date termodinamice

	ΔH^0_{f298}, kcal · mol^{-1}	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$CO_{2(g)}$	—94,052	$10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3}T - 2,04 \cdot 10^5\ T^{-2}$
$N_{2(g)}$	0	$6,65 + 10^{-3}T$

R. 1) 5818 K ; 2) 2463 K.

19. Să se calculeze compoziţia de echilibru pentru combustia pentaboranului cu oxigen lichid, la presiunea de 1 atm şi temperatura de 2000 K, care decurge conform ecuaţiei chimice :

$$B_5H_{9(g)} + 6O_{2(l)} = n_{B_2O_3}B_2O_{3(s)} + n_{B_2O_3}B_2O_{3(g)} + n_{O_2}O_{2(g)} +$$
$$+ n_OO_{(g)} + n_{H_2O}H_2O_{(g)} + n_{OH}OH_{(g)} + n_{H_2}H_{2(g)} + n_HH_{(g)}.$$

Se cunosc valorile constantelor de echilibru ale următoarelor reacţii de disociere, pentru condiţiile de temperatură şi presiune dată :

$$2B_{(g)} + 3O_{(g)} \rightleftarrows B_2O_{3(g)}\ ; \quad \left\{ \frac{K_{B_2O_3(g)}}{K'_{B_2O_3(s)}} = 0,09193 \text{ atm} \right.$$
$$2B_{(g)} + 3O_{(g)} \rightleftarrows B_2O_{3(s)}\ ;$$
$$2O_{(g)} \rightleftarrows O_{2(g)} \quad ; \quad K_{O_2} = 1,8594 \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$$
$$2H_{(g)} + O_{(g)} \rightleftarrows H_2O_{(g)} \quad ; \quad K_{H_2O} = 1,79 \cdot 10^{12} \text{ atm}^{-2}$$
$$H_{(g)} + O_{(g)} \rightleftarrows OH_{(g)} \quad ; \quad K_{OH} = 4,003 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-1}$$
$$2H_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} \quad ; \quad K_{H_2} = 3,7972 \cdot 10^5 \text{ atm}^{-1}$$

R. 2,04264 mol $B_2O_{3(s)}$; 0,45736 mol $B_2O_{3(g)}$, $1,2792 \cdot 10^{-2}$ mol $O_{2(g)}$, $1,85 \cdot 10^{-4}$ mol $O_{(g)}$, 4,4699 mol $H_2O_{(g)}$, $8,604 \cdot 10^{-3}$ mol $OH_{(g)}$, $2,55 \cdot 10^{-2}$ mol $H_{2(g)}$, $5,78 \cdot 10^{-4}$ mol $H_{(g)}$.

20. Să se calculeze temperatura teoretică de ardere izobară şi adiabatică a alcoolului metilic cu aer ($\lambda = 1$). Temperatura amestecului de alimentare este 298 K. Se dau următoarele date termodinamice :

	$(\Delta H^0_f)_{298}$, cal · mol^{-1}	C^0_p, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$CO_{2(g)}$	—94052	$10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3}T - 2,04 \cdot 10^5\ T^{-2}$
$H_2O_{(g)}$	—57798	$7,2 + 2,7 \cdot 10^{-3}T$
$N_{2(g)}$	0	$6,65 + 10^{-3}T$
$CH_3OH_{(g)}$	—48080	—
$O_{2(g)}$	0	—

R. 2330 K.

21. Într-un arzător se arde o gazolină care conține 0,6 % CO_2, 50,4 % CH_4, 20 % C_2H_6, 16,5 % C_3H_8, 8,5 % C_4H_{10} și 4 % H_2 cu aer, cu coeficientul de exces $\lambda = 1{,}6$. Amestecul de gaze combustibile și aer intră în arzător la temperatura de 300 K. Să se calculeze temperatura teoretică de ardere a gazolinei, neglijînd disocierea produselor de ardere. Se cunosc entalpiile standard de ardere, la temperatura de 298 K:

	$CH_{4(g)}$	$C_2H_{6(g)}$	$C_3H_{8(g)}$	$C_4H_{10(g)}$	$H_{2(g)}$
$-(\Delta H_a^0)_{300}$, kcal · mol^{-1}	212798	372820	646134	687980	68317

R. 1950 K. (entalpiile sensibile se vor lua din anexa 6)

22. Să se calculeze: 1) puterea calorică superioară și inferioară și 2) temperatura teoretică de ardere adiabatică, la presiune constantă a acetilenei, cu oxigen în cantități stoechiometrice. Amestecul combustibil-aer intră în arzător la temperatura de 298 K. Se cunosc următoarele mărimi termodinamice:

	$(\Delta H_f^0)_{298}$, cal · mol^{-1}	C_p^0, cal · mol^{-1} · K^{-1}
$CO_{2(g)}$	—94052	$10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3}T - 2{,}04 \cdot 10^{5}T^{-2}$
$H_2O_{(g)}$	—57798	$7{,}2 + 2{,}7 \cdot 10^{-3}T$
$H_2O_{(l)}$	—68317	—
$C_2H_{2(g)}$	54194	—

R. 1) $P_{cs} = 13860$ kcal · m^{-3} N; $P_{ci} = 13391$ kcal · m^{-3} N; 2) 6187 K.

12. APA INDUSTRIALĂ

12.1. Aciditate. Bazicitate. Conținut de CO_2 liber. Duritate. Dedurizare. Demineralizare.

Pentru apa folosită în industrie (la alimentarea cazanelor cu aburi, pentru răcire sau pentru încălzire, în industria medicamentelor sau în industria nucleară etc.), ca și pentru apele reziduale rezultate din diferite procese de fabricație au fost stabiliți o serie de *indici de calitate*, *standardizați*, cum sînt: duritate, alcalinitate, aciditate, conținut în substanțe oxidabile, conductibilitate, *p*H, conținut de dioxid de carbon (liber, total și agresiv), conținut de oxigen dizolvat.

Tratarea apei are drept scop îndepărtarea tuturor substanțelor care ar putea produce neajunsuri în exploatare.

Ne limităm în cele ce urmează la definirea durității, alcalinității și acidității apei folosită în instalațiile de cazane, precum și la dedurizarea și demineralizarea apei.

Duritatea totală a apei (d_T) este dată de conținutul în ioni Ca^{2+} și Mg^{2+}: aflați sub formă de carbonați acizi conferă apei duritate temporară (d_t), iar celelalte săruri solubile de Ca și Mg (sulfați, cloruri, azotați) conferă apei duritate permanentă (d_p). Duritatea temporară poate fi ușor îndepărtată; la încălzire sărurile respective trec în săruri insolubile.

Duritatea apei se măsoară în grade de duritate. În R. S. România se folosește gradul german de duritate (°d) cu următoarea definiție: un grad german de duritate reprezintă conținutul de săruri solubile de calciu și magneziu echivalente cu 10 mg CaO/l apă. În acest sens deosebim: ape cu duritate foarte mică (< 4°d), cu duritate mică (între 4 și 8°d), cu duritate mijlocie (între 8 și 16°d), ape dure (între 16 și 30°d) și ape foarte dure (> 30°d).

Duritatea temporară se determină prin titrare cu HCl, cînd au loc următoarele reacții chimice:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O,$$

și se calculează cu relația:

$$d_t = 2{,}8 \times a \qquad (12.1)$$

unde a reprezintă volumul (ml) de soluție HCl 0,1 N folosit la titrarea a 100 ml apă dură.

În tehnica tratării apei pentru cazane se mai folosesc termenii:

— *duritate reziduală* (d_r), care reprezintă duritatea totală rămasă după aplicarea unui procedeu de dedurizare;

— *duritate de calciu* (d_{Ca}), care reprezintă conținutul total de ioni Ca^{2+} aflați în apă;

— *duritate de magneziu* (d_{Mg}), care reprezintă conținutul total de ioni Mg^{2+} aflați în apă.

$$d_T = d_t + d_p;\ d_T = d_{Ca} + d_{Mg} \qquad (12.2)$$

Alcalinitatea apei este dată de prezența bicarbonaților, carbonaților, hidroxizilor (eventual, fosfaților) și este echivalentă cu cantitatea de acid necesară pentru neutralizarea acestora în prezența unor indicatori corespunzători: fenolftaleină pentru $p\mathrm{H} = 8{,}4$ și metiloranj pentru $p\mathrm{H}$ între 4,5 și 5,4.

Alcalinitatea față de fenolftaleină (p) este o alcalinitate permanentă, formată din:

$$p = c_{(OH)^-} + 1/2\ c_{(CO_3)^{2-}} + 1/3\ c_{(PO_4)^{3-}} \qquad (12.3)$$

Alcalinitatea față de metiloranj (m) este o alcalinitate totală formată din:

$$m = c_{(OH)^-} + c_{(CO_3)^{2-}} + 2/3\ c_{(PO_4)^{3-}} \qquad (12.4)$$

sau

$$m = c_{(CO_3)^{2-}} + c_{(HCO_3)^-} + 2/3\ c_{(PO_4)^{3-}} \qquad (12.5)$$

Aciditatea apei se datorește prezenței CO_2 liber, acizilor minerali și sărurilor acizilor tari cu baze slabe.

Aciditatea față de fenolftaleină este datorată CO_2 liber.

Aciditatea apei decationizate din instalațiile de cazane ($-m$) reprezintă suma concentrațiilor ionilor H^+ corespunzătoare anionilor sulfați, cloruri, azotați din apa care a fost trecută prin coloane cu schimbători de ioni R—H. Este echivalentă cu cantitatea de NaOH folosită la neutralizarea H^+ în prezența metiloranjului (aciditate față de metiloranj):

$$(-m) = c_{(SO_4)^{2-}} + c_{Cl^-} + c_{(NO_3)^-} \qquad (12.6)$$

Datorită durității apei se formează cruste din săruri depuse pe pereții cazanelor, în supraîncălzitoare de aburi. Procesul de îndepărtare a durității apei (*dedurizare*) *se realizează prin procedee fizice, chimice sau fizico-chimice.*

Prin încălzire se elimină ușor duritatea temporară și CO_2 liber:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O;\quad Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O;$$

($MgCO_3$ suferă în continuare o reacție de hidroliză, în urma căreia se formează $Mg(OH)_2$ și mai puțin solubil decît $MgCO_3$: $MgCO_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CO_2 + H_2O$). În apa tratată termic la 100°C rămîne din d_t o duritate reziduală de 1,9°d (1,4°d din solubilitatea $CaCO_3$ și 0,5°d din solubilitatea $Mg(OH)_2$). Îndepărtarea d_t prin fierberea apei este o metodă neeconomică pentru cantități mari de apă.

Procedeele chimice folosesc reactivi chimici, cîte unul sau cîte doi: $NaOH$, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, Na_3PO_4, $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2$, $NaOH + Na_2CO_3$. Na_3PO_4 se folosește, de obicei, numai în faza finală a procesului de dedurizare, pentru a elimina d_r (din cauza prețului său de cost ridicat).

Fizico-chimic, se utilizează *schimbătorii de ioni*, substanțe cu structură macromoleculară, anorganici sau organici, sintetici sau naturali, care conțin grupe ionice capabile să participe la reacțiile de schimb cu ionii de același semn din apă. Dedurizarea se realizează prin trecerea apei prin coloane care conțin cationiți (R^-H^+ sau R^-Na^+; R — macroradicalul din structura schimbătorului de ioni, H^+ sau Na^+ — ionii mobili).

Demineralizarea apei (deionizarea) înseamnă eliminarea cationilor și anionilor din apă; se realizează prin trecerea succesivă a apei prin coloane cu cationiți, apoi cu anioniți (R^+OH^-). Schimbătorii de ioni se pot regenera și folosi din nou.

Degazarea apei înseamnă eliminarea gazelor dizolvate în apa de alimentare a cazanelor și vaporizatoarelor (O_2, CO_2, N_2); se face, în principal, termic, avînd în vedere scăderea solubilității gazelor la creșterea temperaturii, dar se poate realiza și chimic.

Exemple de calcul

1. Carbonatul acid de calciu conținut în 150 ml apă a fost neutralizat cu 3,9 ml soluție HCl 0,1 *N*. Calculați duritatea temporară a apei.

Rezolvare. $Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$;

$d_t = a \times 2{,}8$; $a = (3{,}9/150)100 = 2{,}6$ ml HCl 0,1 *N*/100 ml apă.

$d_t = 2{,}6 \times 2{,}8 = 7{,}28$°d.

2. Se trec 125 ml apă dură printr-o coloană cu schimbători de ioni de tip RH. Efluentul este acid și se neutralizează cu 30 ml soluție NaOH 0,02 *N*. Calculați duritatea totală a apei.

Rezolvare. Reacţiile de schimb ionic pentru sărurile de calciu sînt:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2RH \rightarrow R_2Ca + 2H_2CO_3$$

$$CaCl_2 + 2RH \rightarrow R_2Ca + 2HCl$$

$$CaSO_4 + 2RH \rightarrow R_2Ca + H_2SO_4$$

$$Ca(NO_3)_2 + 2RH \rightarrow R_2Ca + 2HNO_3$$

sau, în formă generală: $CaX_2 + 2RH \rightarrow R_2Ca + 2HX$; reacţii similare se pot scrie pentru sărurile de Mg. Efluentul acid este neutralizat: $HX + NaOH \rightarrow NaX + H_2O$. 30 ml NaOH 0,02 N conţin $0,02 \times 30/1000 = 0,6 \times 10^{-3}$ $E_{NaOH} = 0,6$ mE_{NaOH}; 1 E_{NaOH} corespunde la 1 E_{HCl} şi la 1 $E_{CaO} \Rightarrow 0,6$ m$E_{CaO} = 0,6 \times 56/2 = 16,8$ mg CaO $\Rightarrow (16,8/125) \times (1000/10) = 13,44°$d.

3. Într-o probă de apă de analizat s-a găsit un conţinut total de CO_2 liber şi legat (sub formă de bicarbonaţi şi carbonaţi) de 0,62 g/l, un conţinut de Na^+ exprimat în Na_2O de 0,28 g/l şi un conţinut de H_2S liber şi legat egal cu 0,02 g/l. Să se determine concentraţia acidului carbonic liber şi a hidrogenului sulfurat liber, dacă $K_{(H_2CO_3)} = 4,3 \times 10^{-7}$ şi $K_{H_2S} = 0,91 \times 10^{-7}$. Care este pH-ul soluţiei?

Rezolvare. Na_2O: $0,28/31 = 0,009$ M în Na^+; total CO_2: 0,01409 M în H_2CO_3 total; total H_2S: 0,000588 M în H_2S total.

În soluţie există: Na^+ (a), $(HCO_3)^-$ (b), $(HS)^-$ (c), H_2CO_3 (d), H_2S (e), H^+ (f) iong/l. Notînd $A = 0,01409$ M; $B = 0,000588$ M; $C = 0,009$ M, se alcătuieşte un sistem de 6 ecuaţii cu 6 necunoscute, a, b, c, d, e, f:

$$\begin{cases} K_{H_2CO_3} = c_{H^+} \times c_{(HCO_3)^-}/c_{H_2CO_3} \\ K_{H_2S} = c_{H^+} \times c_{(HS)^-}/c_{H_2S} \\ C_{(HCO_3)^-} + c_{(HS)^-} = C \\ c_{(HCO_3)^-} + c_{H_2CO_3} = A \\ c_{(HS)^-} + c_{H_2S} = B \\ c_{Na^+} + c_{H^+} = c_{(HCO_3)^-} + c_{(HS)^-} \end{cases}$$

sau

$$\begin{cases} f \times b/d = 4,3 \times 10^{-7} \\ f \times c/e = 0,91 \times 10^{-7} \\ b + c = 0,009 \\ b + d = 0,01409 \\ c + e = 0,000588 \\ a + f = b + c. \end{cases}$$

Se obțin : $d = c_{H_2CO_3} = 5{,}249 \times 10^{-3}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $e = c_{H_2S} = 4{,}29 \times 10^{-4}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $f = c_{H^+} = 2{,}55 \times 10^{-7}$ iong $\cdot$ l^{-1} și pH $= 6{,}59$.

4. Se dedurizează 50 m^3 apă la 20°C. Se știe că : $d_T = 15°$d ; $d_t = 4°$d ; $d_{Ca} = 7°$d ; $d_r = 1{,}5°$d (0,5°d de la d_t și 1°d de la d_p — săruri de Mg) ; sărurile de Ca conferă apei o duritate permanentă de 6 ori mai mare decît cea temporară. Apa conține și 10^{-5} (mol CO_2 liber) $\cdot$ l^{-1}. Să se calculeze consumul de reactivi Na_2CO_3 soluție 10 % și $Ca(OH)_2$ soluție saturată pentru reducerea durității pînă la duritatea reziduală și consumul de $Na_3PO_4 \cdot {}_{12}H_2O$ (de puritate 98 %) pentru eliminarea durității reziduale. Solubilitatea $Ca(OH)_2$ este de 1,2 g/l apă la 20°C. (Nu se ia în considerare excesul de reactivi).

Rezolvare. Cu var ($Ca(OH)_2$) *se reține* CO_2 *și se elimină* d_t :

$$\begin{cases} CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \\ Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O \\ Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O \end{cases}$$

Cu Na_2CO_3 *se elimină* d_p :

$$\begin{cases} CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4 \\ CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl. \\ MgSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + Na_2SO_4\,;\ MgCO_3 + 2H_2O \rightarrow \\ \qquad \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2O + CO_2 \\ MgCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + 2NaCl\,;\ MgCO_3 + 2H_2O \rightarrow \\ \qquad \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2O + CO_2 \end{cases}$$

Cu Na_3PO_4 *se elimină* d_r :

$$\begin{cases} 3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3 \\ 3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4 \\ 3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl. \\ 3Mg(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3 \\ 3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4 \\ 3MgCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6NaCl. \end{cases}$$

Consum $Ca(OH)_2$*/l apă* : se elimină 3,5°d $\Rightarrow$ 35 mg CaO/l apă $= 0{,}625$ mmol CaO/l apă $= 0{,}625$ mmol $Ca(OH)_2$; pentru CO_2 liber : 10^{-5} mol $Ca(OH)_2$; pentru CO_2 suplimentar din sărurile Mg de la tratarea cu Na_2CO_3 : 0,7142 mmol $Ca(OH)_2$ (pentru că : $d_{p(Mg)} = 5°$d ; $d_{r(Mg)} = 1°$d $\Rightarrow$ $\Rightarrow$ $d_{p(Mg)} = 4°$d se elimină ; 40/56 = 0,7142 mmoli CaO).
Total : 0,625 + 0,01 + 0,7142 = 1,3492 mmol $Ca(OH)_2$/l apă.
Deci $1{,}3492 \times 50 \times 74/1{,}2 = 4160$ l soluție saturată $Ca(OH)_2$/50 m^3 apă.

Consum Na_2CO_3*/l apă* : se elimină 10°d $\Rightarrow$ $10 \times 10/56 = 1{,}7857$ mmol CaO $\rightarrow$ 1,7857 mmol Na_2CO_3. Total : $1{,}7857 \times 50 \times 106/0{,}1 =$ $= 94624$ g soluție 10 % Na_2CO_3/50 m^3 apă.

Consum Na_3PO_4/l *apă*: se elimină 1,5°d $\Rightarrow$ 1,5 $\times$ 10/56 = = 0,2678 mmol CaO, adică 0,2678 $\times$ 2/3 = 0,1787 mmol Na_3PO_4. Total: 0,1787 $\times$ 50 $\times$ 164 = 1464,27 g Na_3PO_4/50 m³ apă $\Rightarrow$ 1464,27 $\times$ $\times$ 380/(164 $\times$ 0,98) = 3462 g $Na_3PO_4 \cdot {}_{12}H_2O$ 98%/50 m³ apă.

5. 500 l apă dură conţin: 7,3 g $Mg(HCO_3)_2$, 8,1 g $Ca(HCO_3)_2$, 3,4 g $CaSO_4$, 3,0 g $MgSO_4$, 19 g $MgCl_2$, 1,11 g $CaCl_2$. Să se calculeze d_t, d_p, d_T, d_{Ca}, d_{Mg} pentru apa iniţială, precum şi d_T după fierberea apei la 100°C.

Rezolvare. d_t: $Mg(HCO_3)_2$: 7,3/146 = 0,05 mol; $Ca(HCO_3)_2$: 8,1/162 = 0,05 moli; deci 0,10 mol CaO sau 0,10 $\times$ (56/500) $\times$ (1000/10) = 1,12°d; d_p: $CaSO_4$: 3,4/136 = 0,025 mol; $MgSO_4$: 3/120 = = 0,025 mol; $MgCl_2$: 19/95 = 0,2 mol; $CaCl_2$: 1,11/111 = 0,01 mol; total: 0,26 mol CaO sau 0,26 $\times$ (56/500) $\times$ (1000/10) = 2,912°d; d_T = 1,12 + 2,912 = 4,032°d; d_{Ca} = (0,05 + 0,025 + 0,01) $\times$ 56/5 = = 0,952°d; d_{Mg} = (0,05 + 0,025 + 0,2) $\times$ 56/5 = 3,08°d.

După fierbere: $d_r = d_T = d_p$ = 2,912°d.

12.2. Probleme

1. La încălzirea a 20 l apă dură se obţin 615,2 ml CO_2 măsuraţi la 30°C şi 1,5 atm. Să se determine d_t a apei şi cantitatea de soluţie HCl 0,1 *N* necesară pentru a neutraliza 100 ml apă dură.

R. 10,39°d; 3,7 ml.

2. 0,5 l apă dură conţin, la 25°C, 0,11385 ml CO_2, 36,5 mg $Mg(HCO_3)_2$, 59,4 mg $MgCl_2$, 23 mg $Ca(HCO_3)_2$, 100 mg $CaSO_4$. Calculaţi d_t, d_p, d_T. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc la tratarea apei cu soluţie NaOH 10%. Calculaţi consumul de reactiv necesar pentru a reţine CO_2 şi pentru a elimina total duritatea temporară şi parţial duritatea permanentă (prin eliminarea numai a sărurilor de Mg) din 1 m³ apă dură. Se foloseşte un exces de reactiv de 10 g NaOH/m³ apă. Obţineţi o relaţie generală pentru calculul consumului de reactiv în funcţie de duritatea apei.

R. 4,39; 15,23 şi 19,62°d; 2,133 kg soluţie NaOH 10%/1 m³ apă

$$\begin{cases} CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O. \\ Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O \\ Mg(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O; \\ MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2O + CO_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} MgSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4 \\ MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl. \end{cases}$$

$(1/c\,\%) \times (14{,}28(d_i + d_{p(Mg)} + d_{CO_2}\ liber + d'_{CO_2}) + 10)$ g sol NaOH 10 %/m³ apă, unde $d_{p(Mg)}$ este duritatea permanentă conferită de sărurile de Mg (°d), $d_{CO_2}\ liber$ este conținutul în CO_2 *liber* (°d), iar d'_{CO_2} este conținutul în CO_2 format la tratarea $Mg(HCO_3)_2$ cu NaOH (°d).

3. Se dau 100 l apă cu $d_T = 15{,}8$°d și care conține a mol $Ca(HCO_3)_2$, b mol $MgSO_4$ și c mol $MgCl_2$. Să se calculeze:

1) cantitățile de $Ca(HCO_3)_2$, $MgSO_4$ și $MgCl_2$ din apă știind că raportul concentrațiilor ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+} este 50 și $b/c = 3$;

2) duritatea temporară și permanentă a apei;

3) consumul de Na_2CO_3 soluție 10 % necesar pentru a elimina duritatea apei, știind că se folosește un exces de reactiv de 75 g Na_2CO_3/m³ apă. Deduceți o formulă pentru calculul consumului de reactiv funcție de duritatea apei.

R. 1) 0,276 mol $Ca(HCO_3)_2$; 0,00414 mol $MgSO_4$; 0,00138 mol $MgCl_2$.

2) 15,49°d; 0,31°d; 3) 373,936 g sol. Na_2CO_3 10 %/100 l apă $(1/c\,\%)\,(18{,}92\,d_T + 75)$ g sol. Na_2CO_3 10 %/1 m³ apă.

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice de schimb ionic, în forma generală, care au loc la demineralizarea apei cu schimbători de ioni tip RH (cationit) și ROH (anionit). Cum se pot regenera schimbătorii de ioni?

R. $CaX_2 + 2\,RH \rightarrow R_2Ca + 2\,HX$ ($X = HCO_3$, Cl, SO_4, NO_3)

$MgX_2 + 2\,RH \rightarrow R_2Mg + 2\,HX$

$HX + ROH \rightarrow RX + H_2O$ (apă demineralizată)

La regenerare:

$$R_2Ca + 2HCl \rightarrow 2RH + CaCl_2$$

$$R_2Mg + 2HCl \rightarrow 2RH + MgCl_2$$

$$RX + NaOH \rightarrow ROH + NaX$$

Cationitul RH se regenerează prin tratare cu o soluție HCl 1—1,5 %, iar anionitul ROH prin tratare cu soluție NaOH 3 %.

5. Trebuie să se demineralizeze 100 m³ apă. Duritatea totală a apei brute este 12°d. Capacitatea de reținere a schimbătorului de ioni — cationit este de 9 kg CaO/m³, iar cea a anionitului este de 7 kg HNO_3/m³. Calculați volumul rășinilor cationice și anionice necesare.

R. 1,334 m³ RH; 3,857 m³ ROH.

6. Calculați conductivitatea apei saturată cu aer la 18°C, dacă aerul conține 0,03 % vol CO_2 și presiunea sa este 1 atm. 1 l apă dizolvă 878 ml CO_2 la 18°C și 1 atm presiune CO_2. Conductivitățile echivalente la diluție infinită pentru ionii H^+ și $(HCO_3)^-$ sînt 315 și 35,5 $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$ iar $K_{H_2CO_3} = 4{,}3 \times 10^{-7}$.

R. $6{,}899 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * Annual Book of A.S.T.M. Standards, Part 17. Petroleum Products, American Society for testing and materials, Philadelphia, S.U.A., 1971.
2. Adorian, I. (în colab. cu Meghea A.), *Chimie Fizică*, lit. I.P.B. 1977.
3. Barés, J., Černý, C., Fried, F., Pick, J., *Recueil de problèmes de chimie physique*, Gauthier-Villars, Paris, 1966.
4. Barrère, M., Jaumotte, A., Vessbeke, B. F., Vandenberchov, J., *Rocket propulsion*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam — London — New York, Princeton, 1960.
5. Beskov, S. D., *Calcule tehno-chimice* (trad. din l. rusă), Ed. tehnică, București, 1970.
6. Bondi, A., *Chemistry of Lubricating Oils*, Reinhold Publ. Corp., New York, S.U.A., 1951.
7. Brandrup J., Immergut E. H., Polymer Handbook, Interscience Publ., New York, 1970.
8. Burlacu, I., Lică, S., *Acumulatoare speciale*, Ed. Militară, București, 1969.
9. * * * Calcule și probleme de chimie fizică, vol. 1 și 2, Ed. tehnică, București, 1959.
10. Casnicov, S. P., Tîgankov, S. P., *Calculul agregatelor de cazane cu exemple și probleme*, I.D.T. (trad. din l. rusă), Ed. Energ. Stat, Moscova, 1951.
11. Ceaușescu, D., *Tratarea statistică a datelor chimico-analitice*, Ed. tehnică, București, 1973.
12. Ch'ien, Jên-Yüan, *Determination of Molecular Weights of High Polymers*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1964.
13. Crow, D. R., *Principles and Applications of Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1974.
14. Daniels, F., Alberty, R., *Physical Chemistry*, John Wiley Inc., New York, Third ed., 1966.
15. Dobos, D., *Electrochemical Data*, Akad. Kiodó, Budapest, 1975.
16. Geană, D., Popescu, D., Calculul echilibrelor chimice multicomponente printr-o metodă de optimizare, Rev. Chimie, 29(5), 430, 1978.
17. Gol'braih, Z. E., *Sbornik zadaci i uprajnenii po himii*, izd. tret'e, dopolnennoe, Moskva, 1976.
18. Grünwald, B., Apostolescu, N., *Neomogenitatea termică și chimică a gazelor din motoarele cu ardere internă*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1975.
19. Guggenheim, E. A., Prue, J. E., *Physicochemical Calculations*, second ed., Amsterdam, 1956.
20. Hougen, O. A., Watson, K. M., *Industrial Chemical Calculations. The Application of Physico-chemical Principles and Data to Problems of Industry*, John Wiley and Sons, Inc., London, Chapman and Hall Ltd., 1953.
21. Karapetyants, M. Kh., *Examples and Problems in Chemical Thermodynamics*, Mir Publ., Moscow, 1976.
22. Kubaschewski, O., Evans, E., *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, London, 1956.
23. Landauer, O., Geană, D., Iulian, O., *Probleme de chimie fizică*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1979.
24. * * * *Manualul inginerului chimist*, vol. II și V, Ed. tehnică, București, 1957.
25. Näser, K. H., *Physikalisch — chemische Rechenaufgaben*, 3 Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967.

26. Oniciu, L., *Pile de combustie*, Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1971.
27. Paushkin, Ya, M., *The Chemical Composition and Properties of Fuels for Jet Propulsion*, Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris, 1962.
28. Pimsner, V., Vasilescu, C. A., Petcovici, A., *Termodinamică tehnică*, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1976.
29. Rast, K., *Physikalisch-Chemische Rechnungen*, Akad. Verlag—Berlin, 1964.
30. Ražnjevič, K., *Tabele şi diagrame termodinamice* (trad. din l. sîrbo-croată), Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
31. Rădulescu, G. A., Grigoriu, D., Popescu, D., Schorr, V., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
32. Salvadori, M. B., Baron, M. L., *Metode numerice în tehnică*, (trad. din l. rusă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1972.
33. Săndulescu, D., *Chimie fizică*, vol. I, Ed. ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979.
34. Smith, J. S., *Advanced Chemical Calculations*, London, 1953.
35. Schwabe, K., *Physikalische Chemie*, Band 1—3, Akad. Verlag, Berlin, 1975.
36. Sternberg, S., Daneş, F., *Termodinamica chimică aplicată*, Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1978.
37. Tomescu, M., Ciohodaru, L., *Probleme de chimie generală. Aplicaţii de calcul în chimia combustibililor*, lit. I.P.B., 1979.
38. Viting, L. M., Rezniţki, L. A., *Zadaci i uprajnenia po obşcei himii*, Izd. Mosk. Univ., 1976.
39. Van Zeggeren, F., Storey, S. H., *The Computation of Chemical Equilibria*, Cambridge Press, 1970.
40. Wenner, R., *Thermochemistry Calculation*, Mc. Graw-Hill Book Comp., Inc., New-York, 1941.
41. Wittenberger, W., *Rechnen in der Chemie*, Band 1—2, 2 Auflage, Springer — Verlag, Wien, 1949.
42. Wolfenden, J. H., Richards, R. S., Richards, E. E., *Numerical Problems in Advanced Physical Chemistry*, Second Ed., Clarendon Press, Oxford, 1964.

Elementele chimice și masele lor atomice

Denumire	Simbol	Număr atomic (*Z*)	Masă* atomică (*A*)	Denumire	Simbol	Număr atomic (*Z*)	Masă atomică (*A*)
Actiniu	Ac	89	[227]	Iridiu	Ir	77	192,22
Aluminiu	Al	13	26,9815	Kripton	Kr	36	83,80
Americiu	Am	95	[243]	Kurceatoviu	Ku	104	[258]
Antimoniu	Sb	51	121,75	Lantan	La	57	138,9055
Argint	Ag	47	107,868	Lawrenciu	Lr	103	[257]
Argon	Ar	18	39,948	Litiu	Li	3	6,941
Arsen	As	33	74,9216	Luteţiu	Lu	71	174,97
Astatin	At	85	[210]	Magneziu	Mg	12	24,305
Aur	Au	79	196,9665	Mangan	Mn	25	54,9380
Azot	N	7	14,0067	Mendeleeviu	Md	101	[256]
Bariu	Ba	56	137,34	Mercur	Hg	80	200,59
Beriliu	Be	4	9,01218	Molibden	Mo	42	95,94
Berkeliu	Bk	97	[247]	Neodim	Nd	60	144,24
Bismut	Bi	83	208,9806	Neon	Ne	10	20,179
Bor	B	5	10,81	Neptuniu	Np	93	237,0482
Brom	Br	35	79,904	Nichel	Ni	28	58,71
Cadmiu	Cd	48	112,40	Niobiu	Nb	41	92,9064
Calciu	Ca	20	40,08	Nobeliu	No	102	[254]
Californiu	Cf	98	[251]	Osmiu	Os	76	190,2
Carbon	C	6	12,011	Oxigen	O	8	15,9994
Ceriu	Ce	58	140,12	Paladiu	Pd	46	106,4
Cesiu	Cs	55	132,9055	Platină	Pt	78	195,09
Clor	Cl	17	35,453	Plumb	Pb	82	207,2
Cobalt	Co	27	58,9332	Plutoniu	Pu	94	[242]
Crom	Cr	24	51,996	Poloniu	Po	84	[210]
Cupru	Cu	29	63,546	Potasiu	K	19	39,102
Curiu	Cm	96	[247]	Praseodim	Pr	59	140,9077
Disprosiu	Dy	66	162,50	Prometţiu	Pm	61	[147]
Einsteiniu	Es	99	[254]	Protactiniu	Pa	91	231,0359
Erbiu	Er	68	167,26	Radiu	Ra	88	226,0254
Europiu	Eu	63	151,96	Radon	Rn	86	[222]
Fer	Fe	26	55,847	Reniu	Re	75	186,2
Fermiu	Fm	100	[253]	Rodiu	Rh	45	102,9055
Fluor	F	9	18,9984	Rubidiu	Rb	37	85,4678
Fosfor	P	15	30,9738	Ruteniu	Ru	44	101,07
Franciu	Fr	87	[223]	Samariu	Sm	62	150,4
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Scandiu	Sc	21	44,9559
Galiu	Ga	31	69,72	Seleniu	Se	34	78,96
Germaniu	Ge	32	72,59	Siliciu	Si	14	28,086
Hafniu	Hf	72	178,49	Sodiu	Na	11	22,9898
Hahniu	Ha	105	[262]	Staniu	Sn	50	118,69
Heliu	He	2	4,00260	Stronţiu	Sr	38	87,62
Hidrogen	H	1	1,0080	Sulf	S	16	32,06
Holmiu	Ho	67	164,9303	Taliu	Tl	81	204,37
Indiu	In	49	114,82	Tantal	Ta	73	180,9479
Iod	I	53	126,9045	Techneţiu	Tc	43	98,9062

*) Valorile date între paranteze drepte reprezintă numărul de masă al celui mai stabil izotop cunoscut

Anexa 1 (continuare)

Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Masă atomică (A)	Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Masă atomică (A)
Telur	Te	52	127,60	Wolfram	W	74	183,85
Terbiu	Tb	65	158,9254	Xenon	Xe	54	131,30
Titan	Ti	22	47,90	Yterbiu	Yb	70	173,04
Toriu	Th	90	232,0381	Ytriu	Y	39	88,9059
Tuliu	Tm	69	168,9342	Zinc	Zn	30	65,37
Uraniu	U	92	238,029	Zirconiu	Zr	40	91,22
Vanadiu	V	23	50,9414				

Anexa 2

Factori de transformare pentru unități de măsură a energiei

	J	kWh	kcal	l.atm
J	1	$2,77778\times10^{-7}$	$2,38846\times10^{-4}$	$9,8689\times10^{-3}$
kW · h	$3,6\times10^{6}$	1	$8,59845\times10^{2}$	$3,5528\times10^{4}$
kcal	$4,184\times10^{3}$	$1,163\times10^{-3}$	1	$4,1321\times10^{-5}$
l · atm	$1,0133\times10^{2}$	$2,8145\times10^{-5}$	$2,4201\times10^{-2}$	1

Factori de transformare pentru unități de măsură a presiunii

	Nm^{-2}	at	atm	mm Hg
$N\cdot m^{-2}$	1	$1,01972\times10^{-5}$	$9,86923\times10^{-6}$	$7,50062\times10^{-3}$
at	$9,80665\times10^{4}$	1	$9,67841\times10^{-1}$	$7,35559\times10^{2}$
atm	$1,01325\times10^{5}$	1,03323	1	$7,60\times10^{2}$
mm Hg	$1,33322\times10^{2}$	$1,35951\times10^{-3}$	$1,31579\times10^{-3}$	1

Anexa 3

Valorile unor constante importante folosite în chimia fizică

Constanta masei atomice (unificată) $m_u = 1/12$ masa $C^{12} = 1,660531\times10^{-27}$ kg
Viteza luminii în vid $c = 2,997925\times10^{8}\ m\cdot s^{-1}$
Numărul lui Avogadro $N = 6,02252\times10^{23}$ molecule $\cdot\ mol^{-1}$
Numărul lui Faraday $F = 96487,3\ C\cdot val^{-1} = 23062,9\ cal\cdot V^{-1}\cdot val^{-1}$
Constanta lui Planck $h = 6,6256\times10^{-34}\ J\cdot s\cdot molecul\check{a}^{-1}$
Numărul lui Loschmidt $N_L = 2,68702\times10^{25}$ molecule $\cdot\ m^{-3}$
Constanta gazelor perfecte $R = 8,31433\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = 1,98717\ cal\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$= 0,082054\ l\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
Volumul molar $(c\cdot n)V_0 = 22,4136\ l\cdot mol^{-1}$
Constanta lui Boltzmann $k = 1,38054\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\cdot molecul\check{a}^{-1}$

Proprietăți termodinamice ale unor substanțe pure

Substanța	Căldură de formare $\Delta H^0_{f,298}$ (kcal.mol^{-1})	Entropie S^0_{298} (cal.mol^{-1}.K^{-1})	Energie liberă formare $\Delta G^0_{f,298}$ (kcal.mol^{-1})	Capacitate calorică molară $C_p(T)$(cal.mol^{-1}.K^{-1}) (interval de temperatură, K)
1	2	3	4	5
		Elemente		
$Al_{(s)}$	0,0	6,73	0,0	$4,80 + 3,22 \times 10^{-3} T$ (273—931)
$Ag_{(s)}$	0,0	10,2	0,0	$5,60 + 1,50 \times 10^{-3} T$ (273—1234)
$N_{2(g)}$	0,0	45,767	0,0	$6,5 + 1 \times 10^{-3} T$ (273—3273)
$Be_{(s)}$	0,0	2,28	0,0	$4,698 + 1,555 \times 10^{-3} T - 1,21 \times 10^{5} T^{-2}$ (273—1173)
$Br_{2(g)}$	7,34	58,63	0,751	$8,051 + 2,462 \times 10^{-3} T - 2,128 \times 10^{-6} T^2 + 6,406 \times 10^{-10} T^3$ (1473)
$Cd_{(s)}$	0,0	12,3	0,0	$5,46 + 2,466 \times 10^{-3} T$ (273—593)
$Ca_{(s)}$	0,0	9,95	0,0	$5,31 + 3,33 \times 10^{-3} T$ (273—673)
$C_{(s),grafit}$	0,0	1,3609	0,0	$2,673 + 2,617 \times 10^{-3} T - 1,169 \times 10^{5} T^{-2}$ (273—1373)
$C_{(s),diamant}$	0,22	0,585	0,686	$2,162 + 3,059 \times 10^{-3} T - 1,303 \times 10^{5} T^{-2}$ (273—1373)
$Cl_{2(g)}$	0,0	53,31	0,0	$8,28 + 5,6 \times 10^{-4} T$ (273—2000)
$Co_{(s)}$	0,0	6,8	0,0	$5,12 + 3,33 \times 10^{-3} T$ (273—1763)
$Cr_{(s)}$	0,0	5,68	0,0	$4,84 + 2,95 \times 10^{-3} T$ (273—1773)
$Cu_{(s)}$	0,0	7,97	0,0	$5,44 + 1,462 \times 10^{-3} T$ (273—1357)
$F_{2(g)}$	0,0	48,58	0,0	$6,50 + 1 \times 10^{-3} T$ (300—3000)
$H_{2(g)}$	0,0	31,211	0,0	$6,62 + 8,1 \times 10^{-4} T$ (273—2500)
$I_{2(g)}$	14,876	27,9	4,63	$8,504 + 1,3135 \times 10^{-3} T - 1,0684 \times 10^{-6} T^2 + 3,125 \times 10^{-10} T^3$ (273—1773)
$Li_{(s)}$	0,0	6,7	0,0	$0,68 + 1,80 \times 10^{-2} T$ (273—459)
$Mg_{(s)}$	0,0	7,77	0,0	$6,20 + 1,33 \times 10^{-3} T - 6,78 \times 10^{4} T^{-2}$ (273—923)
$Mn_{(s),\alpha}$	0,0	7,3	0,0	$3,76 + 7,47 \times 10^{-3} T$ (273—1108)
$Ni_{(s),\alpha}$	0,0	7,12	0,0	$4,26 + 6,40 \times 10^{-3} T$ (273—626)
$O_{2(g)}$	0,0	49,003	0,0	$6,13 + 2,99 \times 10^{-3} T - 8,06 \times 10^{-7} T^2$ (273—2073)
$K_{(s)}$	0,0	15,2	0,0	$5,24 + 5,55 \times 10^{-3} T$ (273—336)
$S_{s,rombic}$	0,0	7,62	0,0	$3,63 + 6,40 \times 10^{-3} T$ (273—368)
$S_{(s),monoclinic}$	0,075	7,78	0,018	$4,38 + 4,40 \times 10^{-3} T$ (368—392)
		Combinații anorganice		
$Al_2O_{3(s)}$	—380	12,5	—357,8	$22,08 + 8,97 \times 10^{-3} T - 5,22 \times 10^{5} T^{-2}$ (273—1973)
$NH_{3(g)}$	—11,00	45,91	—3,94	$5,92 + 8,963 \times 10^{-3} T - 1,76 \times 10^{-6} T^2$ (273—2073)
$NH_4Cl_{(s),\alpha}$	—74,95	31,8	—47,81	$9,80 + 3,68 \times 10^{-2} T$ (273—457)
$NO_{(g)}$	21,6	50,34	20,66	$6,17 + 2,60 \times 10^{-3} T - 6,6 \times 10^{-7} T^2$ (273—2073)

Anexa 4 (continuare)

1	2	3	4	5
$BaCO_{3(s)}$	−290,9	26,8	−271,57	17,26 + 1,31×10^{-2} T (273−1083) ($BaCO_3$-α)
$HBr_{(g)}$	−8,66	47,48	−12,74	7,169 − 1,604×10^{-3} T + + 3,314×10^{-6} T^2
$CdO_{(s)}$	−65,2	13,1	−58,1	9,65 + 2,08×10^{-3} T (273−2073)
$CaO_{(s)}$	−151,7	9,5	—	10,00 + 4,84×10^{-3} T − −1,08×10^{5} T^{-2} (273−1173)
$CaSO_{4(s)}$	−340,7	25,6	—	18,52 + 2,197×10^{-2} T − − 1,568×10^{5} T^{-2} (273−1273)
$CaCO_{3(s),calcit}$	−289,5	22,2	−207,43	19,68 + 1,189×10^{-2} T − − 3,076×10^{5} T^{-2} (273−1023)
$CO_{(g)}$	−26,41	47,30	−32,80	6,60 + 1,20×10^{-3} T (273−2473)
$CO_{2(g)}$	−94,05	51,06	−94,26	6,85 + 8,533×10^{-3} T − 2,475× ×10^{-6} T^2 (273−2073)
$HCl_{(g)}$	−22,06	44,66	−22,77	6,70 + 8,4×10^{-4} T (273−2000)
$Cr_2O_{3(s)}$	−273	19,4	−253	26,0 + 4,0×10^{-3} T (273−2263)
$FeO_{(s)}$	− 63,4	14,2	—	12,62+1,492×10^{-3} T−7,62×10^{4} T^{-2} (273−1173)
$Fe_2O_{3(s)}$	−198,5	21,5	—	24,72+1,604×10^{-2}T−4,234×10^{5} T^{-2} (273−1097)
$Fe_3O_{4(s)}$	−266,9	35,0	−242,3	41,17+1,882×10^{-2}T−9,795×10^{5}T^{-2} (273−1065)
$H_2O_{(g)}$	− 57,79	45,106	− 54,63	6,89+3,283×10^{-3}T−3,43×10^{-7}T^2 (273−2073)
$LiCl_{(s)}$	− 97,65	14,2	− 91,6	11,0+3,39×10^{-3} T (273−887)
$MgO_{(s)}$	−146,1	6,55	−136,37	10,86+1,19×10^{-3}T−2,087×10^{5} T^{-2} (273−2073)
$Mn_3O_{4(s)}$	−345	35,5	−319,5	19,25+5,38×10^{-2}T−2,09×10^{-5} T^2 (273−1773)
$KCl_{(s)}$	−104,4	19,76	− 97,6	10,93+3,76×10^{-3} T (273−1073)
$KNO_{3(s)}$	−118	31,8	− 94,5	6,42+5,30×10^{-2} T (273−401)
$SiO_{2(s)cuarț\ \alpha}$	−203	10	−190,4	10,87+8,712×10^{-3} T−2,412×10^{5}T^{-2} (273−848)
$SiC_{(s)}$	− 27,8	3,95	−27,2	8,89+2,91×10^{-3} T−2,84×10^{5} T^{-2} (273−1623)
$NaCl_{(s)}$	− 98,33	17,3	− 91,7	10,79+4,20×10^{-3} T (273−1073)
$NaNO_{3(s)}$	−111,7	27,87	—	4,56+5,80×10^{-2} T (273−583)
$SnO_{(s)}$	− 67,7	13,5	− 60,7	9,40+3,62×10^{-3} T (273−1273)
$SnO_{2(s)}$	−138,1	12,5	−123,5	13,94+5,65×10^{-3} T−2,52×10^{5} T^{-2} (273−1373)
$SO_{2(g)}$	− 70,9	59,2	− 71,8	8,12+6,825×10^{-3} T−2,103×10^{-6} T^2 (273−2073)
$SO_{3(g)}$	− 93,9	63,8	− 88,52	8,20+1,023×10^{-2} T−3,156×10^{-6} T^2 (273−2073)
$TiO_{(2),(rutil)}$	−218	12,4	−205,3	11,81+7,54×10^{-3}T−4,19×10^{4} T^{-2} (273−763)

Anexa 4 (continuare)

1	2	3	4	5
$ThO_{2(s)}$	−293	19,6	−280,1	$14{,}6+5{,}07\times10^{-3}\ T$ (273−1273)
$ZnO_{(s)}$	− 83,5	10,4	− 75,9	$11{,}40+1{,}45\times10^{-3}\ T-1{,}824\times10^{5}\ T^{-2}$ (273−1573)
$ZrO_{2(s)}$	−258,1	—	−245,4	$11{,}62+1{,}046\times10^{-2}\ T-1{,}777\times10^{5}\ T^{-2}$ (273−1673)
		Combinații organice		
$CH_{4(g)}$ (*metan*)	− 17,89	44,50	−12,14	$3{,}422+1{,}7845\times10^{-2}\ T-4{,}165\times10^{-6}T^{2}$ (273−1473)
$C_2H_{6(g)}$ (*etan*)	− 20,23	54,85	− 7,86	$1{,}375+4{,}1852\times10^{-2}T-1{,}3827\times10^{-5}T^{2}$ (273−973)
$C_3H_{8(g)}$ (*propan*)	− 24,82	64,51	− 5,61	$0{,}410+6{,}47\times10^{-2}\ T-2{,}2582\times10^{-5}\ T^{2}$ (298−1523)
$C_2H_{4(g)}$ (*etenă*)	12,49	52,45	16,28	$2{,}706+2{,}916\times10^{-2}\ T-9{,}059\times10^{-6}T^{2}$ (293−1473)
C_3H_6 (*propenă*)	4,88	63,80	14,99	$2{,}974+4{,}5024\times10^{-2}T-1{,}137\times10^{-5}T^{2}$ (273−513)
$C_4H_{8(g)}$ (1−*butenă*)	0,28	73,48	17,21	$5{,}132+6{,}176\times10^{-2}T-1{,}932\times10^{-5}\ T^{2}$ (298−1473)
$C_4H_{6(g)}$ (1,3−(*butadienă*)	26,75	66,62	36,43	$2{,}31+5{,}828\times10^{-2}T-2{,}095\times10^{-5}T^{2}$
$C_3H_{4(g)}$ (*metil-acetilenă*)	44,32	59,30	46,31	$4{,}41+3{,}76\times10^{-2}\ T-1{,}438\times10^{-5}\ T^{2}$
$C_6H_{6(g)}$ (*benzen*)	19,82	64,34	30,98	$-5{,}04+9{,}563\times10^{-2}\ T-4{,}06\times10^{-5}\ T^{2}$
$C_6H_5CH_{3(g)}$ (*toluen*)	11,95	76,42	29,23	$4{,}74+1{,}134\times10^{-1}\ T-4{,}67\times10^{-5}\ T^{2}$
$CCl_{4(l)}$ (*tetraclorură carbon*)	− 33,19	52	− 15,6	$29{,}52+4{,}78\times10^{-3}\ T$ (273−343)
$CH_3OH_{(g)}$ (*alc. metilic*)	− 48,49	57,75	− 39,06	$4{,}88+2{,}478\times10^{-2}\ T-5{,}889\times10^{-6}T^{2}$ (298−723)
$C_2H_5OH_{(g)}$ (*alcool etilic*)	—	66,39	− 40,2	$3{,}578+4{,}985\times10^{-2}\ T-1{,}699\times10^{-5}\ T^{2}$ (293−1073)
$C_3H_7OH_{(g)}$ (*alcool propilic*)	− 62,5	—	—	$-0{,}62+7{,}467\times10^{-2}\ T-2{,}522\times10^{-5}\ T^{2}$
$CH_2COCH_{3(l)}$ (*acetonă*)	− 56,2	47,8	− 37,22	$17{,}36+4{,}41\times10^{-2}\ T$ (243−333)
$C_6H_{11}OH_{(l)}$ (*ciclohexanol*)	− 85,60	47,7	− 34,30	49,9 (298)
$C_6H_5NO_{2(l)}$ (*nitrobenzen*)	4,3	53	36,40	$20{,}4+8{,}1\times10^{-2}\ T$ (275−297)
$C_6H_5NH_{2(l)}$ (*anilină*)	7,2	45,8	35,4	$66{,}54-1{,}65\times10^{-1}\ T+3{,}26\times10^{-4}\ T^{2}$ (293−323)

Valori ale funcțiilor de entalpie liberă și entalpie la OK

Element	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ (cal·mol^{-1}·K^{-1})					$H_{298}^\circ - H_0^\circ$ (kcal·mol^{-1})	ΔH_0° (kcal·mol^{-1})	ΔH_{298}° (kcal·mol^{-1})
	298 K	500 K	1000 K	1500 K	2000 K			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Br_{(g)}$	36,84	39,41	42,85	44,89	46,36	1,481	26,90	26,88
$Br_{2(g)}$	50,85	54,99	60,80	64,31	66,83	2,325	8,37	7,34
$Br_{2(l)}$	25,50	—	—	—	—	3,240	0	0
$C_{(g)}$	32,52	35,20	38,73	40,77	42,21	1,560	169,60	170,0
$C_{2(g)}$	39,14	43,68	49,80	53,33	55,86	2,530	196±6	177,3
$C_{(gr)}$	0,53	1,16	2,78	4,19	5,38	0,251	0	0
$Cl_{(g)}$	34,43	37,06	40,69	42,83	44,34	1,499	28,54	28,9
$Cl_{2(g)}$	45,93	49,85	55,43	58,85	61,34	1,558	18,4±1	0
$H_{(g)}$	22,42	24,99	8,44	30,45	31,88	1,481	51,62	51,9
$H_{2(g)}$	24,42	27,95	32,74	35,59	37,67	2,024	0	0
$I_{2(g)}$	54,18	58,46	64,40	67,96	70,52	2,148	15,66	14,876
$I_{2(s)}$	17,18	—	—	—	—	3,154	0	0
$N_{(g)}$	31,65	43,22	37,66	39,67	41,10	1,481	42,54	85,1
$N_{2(g)}$	38,82	42,42	47,31	50,28	52,48	2,072	0	0
$O_{(g)}$	33,08	35,84	39,46	41,54	43,00	1,607	58,98	59,1
$O_{2(g)}$	42,06	45,68	50,70	53,81	56,10	2,070	0	0
			Compuși anorganici gazoși					
HCl	37,72	41,31	46,16	49,08	51,23	2,065	−22,019	−22,063
HBr	40,53	44,12	48,99	51,95	54,13	2,067	− 8,1	− 8,66
HI	42,40	45,99	50,90	53,90	56,11	2,069	6,7	6,2
NaCl	47,18	51,25	57,05	60,56	63,09	2,295	−42,4	−42,7
NaBr	49,75	53,91	59,77	63,30	65,86	2,342	−33,2	−34,0
NaI	51,51	55,72	61,64	65,20	67,75	2,379	−20,6	−21,3
PCl_3	61,66	68,87	80,07	—	—	3,84	−65,9	−66,6
PCl_5	66,76	76,30	91,56	—	—	5,22	−87,2	−88,7
HO	36,82	40,48	45,39	48,30	50,41	2,106	10±0,3	10,06
H_2O	37,17	41,29	47,01	50,60	53,32	2,368	−57,107	−57,798
NH_3	37,99	42,28	48,63	53,03	56,56	2,37	− 9,37	−11,04
NO_2	49,19	53,60	60,23	64,58	67,88	2,465	8,68	8,091
SO_2	50,82	55,38	62,28	66,82	70,20	2,519	−70,36	−70,96
CO	40,25	43,86	48,77	51,78	53,99	2,073	−27,202	−26,416
CO_2	43,56	47,67	54,11	58,48	61,85	2,238	−93,969	−95,052
			Compuși organici gazoși					
CH_4	36,36	40,75	47,65	52,84	57,1	2,397	−15,99	−17,89
CH_3Cl	47,45	52,06	59,78	65,54	—	2,489	−17,7	−19,6
CH_3OH	48,13	53,14	61,58	—	—	2,731	−45,47	−48,08
HCOOH	50,72	55,60	63,99	70,17	75,14	2,601	−88,65	−90,39
C_2H_2	39,98	44,51	52,01	57,23	61,33	2,392	54,33	54,19
C_2H_4	43,89	48,74	57,29	63,94	69,46	2,525	14,52	12,50
C_2H_6	45,27	50,77	61,11	69,46	—	2,856	−16,52	−20,24

Anexa 5 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_2H_5OH	56,20	62,82	75,28	85,15	—	3,39	−52,41	−56,625
C_3H_6	52,95	59,32	71,57	81,43	—	3,237	8,47	4,88
C_3H_8	52,73	59,81	74,10	85,86	—	3,512	−19,48	−24,82
$n-C_4H_{10}$	58,54	67,91	86,60	101,95	—	4,645	−23,67	−30,15
C_6H_6	52,93	60,24	76,57	90,45	—	3,401	+24,00	19,82

Anexa 6

Entalpii sensibile pentru aer și unele produse gazoase de ardere

T, K	H_s, cal.mol^{-1}						
	Aer	CO_2	H_2O	O_2	N_2	CO	H_2
1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0	0
200	1387	1417	1581	1376	1388	1389	1360
250	1733	1837	1997	1733	1735	1735	1692
300	2082	2268	2398	2079	2083	2083	2033
350	2431	2724	2801	2431	2430	2432	2378
400	2778	3204	3209	2790	2778	2781	2725
450	3134	3706	3623	3150	3129	3132	3073
500	3488	4228	4042	3517	3483	3484	3422
550	3848	4770	4460	3892	3835	3841	3771
600	4211	5325	4891	4272	4194	4203	4121
650	4576	5898	5330	4658	4555	4569	4472
700	4948	6483	5774	5050	4921	4939	4823
750	5324	7080	6226	5446	5290	5314	5176
800	5701	7688	6686	5847	5663	5693	5529
850	6084	8307	7153	6252	6040	6076	5883
900	6470	8935	7627	6660	6420	6462	6239
950	6860	9572	8108	7072	6804	6853	6596
1000	7255	10217	8605	7486	7195	7237	6955
1050	7653	10869	9096	7904	7586	7636	7317
1100	8054	11529	9601	8325	7983	8038	7581
1150	8459	12194	10115	8749	8383	8452	8048
1200	8867	12865	10636	9173	8785	8856	8417
1250	9275	13541	11164	9599	9189	9266	8789
1300	9686	14221	11699	10028	9596	9677	9162
1350	10099	14906	12240	10458	10004	10092	9537
1400	10517	15569	12788	10890	10416	10508	9914
1450	10934	16289	13341	11323	10829	10926	10295
1500	11351	16986	13900	11758	11244	11346	10679
1550	11775	17687	14466	12195	11662	11767	11066
1600	12198	18390	15039	12634	12081	12189	11455
1650	12621	19097	15616	13074	12501	12614	11847
1700	13048	19806	16199	13516	12923	13041	12241
1750	13475	20518	16787	13959	13347	13468	12638
1800	13905	21232	17379	14403	13772	13896	13036
1850	14334	21949	17976	14849	14198	14325	13437

1	2	3	4	5	6	7	8
1900	14765	22668	18579	15296	14625	14755	13840
1950	15199	23389	19186	15745	15053	15186	14245
2000	15632	24111	19796	16195	15483	15619	14653
2050	16066	24837	20412	16647	15912	16051	15063
2100	16503	25564	21032	17101	16344	16486	15474
2150	16939	26293	21655	17555	16775	16921	15888
2200	17376	27025	22281	18011	17209	17356	16304
2250	17816	27756	22909	18466	17642	17793	16721
2300	18255	28490	23541	18925	18077	18230	17139
2350	18695	29225	24176	19384	18512	18667	17560
2400	19136	29962	24814	19844	18948	19105	17981
2450	19578	30699	25454	20306	19384	19544	18405
2500	20020	31437	26096	20768	19821	19984	18830
2550	20464	32177	26743	21232	20258	20425	19257
2600	20906	32918	27393	21698	20697	20865	19685
2650	21351	33661	28045	22165	21135	21306	20115
2700	21797	34405	28700	22633	21574	21747	20546
2750	22242	35151	29356	23102	22013	22190	20978
2800	22688	35898	30015	23573	22454	22632	21411
2850	23135	36645	30676	24044	22894	23075	21847
2900	23583	37394	31339	24517	23335	23518	22282
2950	24031	38142	32002	24990	23776	23962	22720
3000	24480	38891	32667	24464	24218	24405	23158

Anexa 7

Entalpii sensibile pentru unii combustibili gazoși H_s, cal . mol^{-1}

T, K	CH_4	C_2H_4	C_8H_{18}	T, K	CH_4	C_2H_4	C_8H_{18}
0	0	0	0	800	8208	11350	45923
250	1974	1950	6884	850	8964	12384	50722
300	2369	2618	8902	900	9741	13447	55665
350	2824	3343	11368	950	10552	14542	60735
400	3309	4116	14224	1000	11391	15668	65886
450	3817	4919	17365	1050	12262	16829	71078
500	4345	5746	20750	1100	13162	18022	76288
550	4909	6611	24460	1150	14094	19245	81549
600	5505	7503	28328	1200	15052	20498	86970
650	6134	8422	32467	1250	16038	21781	92530
700	6796	9371	36797	1300	17054	22096	98184
750	7487	10346	41282	1350	18096	24441	103695

Valorile coeficientului de fugacitate la temperaturi și presiuni joase

P_r \ T_r	1,1	1,3	1,5	1,7	2,0	2,4	3,0
1	0,735	0,870	0,926	0,956	0,976	1,000	1,010
2	0,560	0,760	0,822	0,914	0,956	1,009	1,020
3	0,435	0,668	0,806	0,880	0,940	1,000	1,032
4	0,370	0,602	0,764	0,858	0,930	1,000	1,048
5	0,338	0,566	0,736	0,842	0,922	1,008	1,062
6	0,318	0,514	0,720	0,834	0,920	1,014	1,074
7	0,310	0,532	0,710	0,832	0,926	1,026	1,092
9	0,310	0,532	0,720	0,840	0,948	1,058	1,130
11	—	0,552	0,746	0,866	0,982	1,100	1,174
13	—	0,582	0,778	0,906	1,014	1,152	1,222
15	—	0,620	0,826	0,958	1,100	1,214	1,280
17	—	0,672	0,890	1,026	1,172	1,274	1,342
19	—	0,738	0,970	1,106	1,248	1,348	1,414
21	—	—	—	—	1,328	1,418	1,476
22	—	—	—	—	1,366	1,466	1,522

Valorile coeficientului de fugacitate la temperaturi și presiuni mari

P_r \ T_r	3,5	6	8	10	15	18	22	30
5	1,080	1,071	1,056	1,048	1,038	1,030	1,024	1,015
10	1,180	1,152	1,120	1,102	1,072	1,061	1,048	1,031
15	1,310	1,244	1,194	1,160	1,110	1,087	1,072	1,045
20	1,468	1,346	1,274	1,210	1,152	1,127	1,100	1,060
25	—	1,450	1,356	1,284	1,192	1,158	1,128	1,084
30	—	1,570	1,444	1,352	1,234	1,192	1,156	1,106
35	—	1,708	1,534	1,421	1,284	1,228	1,184	1,126
40	—	1,854	1,630	1,492	1,328	1,266	1,212	1,146
45	—	2,018	1,736	1,570	1,380	1,306	1,242	1,168
50	—	2,190	1,850	1,651	1,432	1,346	1,272	1,188
55	—	2,372	1,968	1,740	1,486	1,388	1,302	1,208
60	—	2,570	2,098	1,828	1,546	1,432	1,334	1,230

Dependența constantei de echilibru de temperatură la $P = 1$ atm

Reacția chimică	Constanta echilibru K_p	$\lg K_p = f(T)$
$2\,H_2O_{(g)} \rightleftarrows 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$	$p^2_{H_2} \times p_{O_2}/p^2_{H_2O}$	$-25116{,}1\ T^{-1}+0{,}9466\ \lg T+$ $+0{,}0007216\ T-0{,}1618.10^{-6}\ T^2+1{,}714$
$2\,HGl_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$	$p_{H_2} \times p_{Cl_2}/p^2_{HCl}$	$-9586\ T^{-1}+0{,}44\ \lg\ T-2{,}16$
$CO_{2(g)} \rightleftarrows C_{(s)} + O_{2(g)}$	p_{O_2}/p_{CO_2}	$-20582{,}8\ T^{-1}+0{,}302\ \lg T-$ $-0{,}000143\ T+0{,}0196.10^{-6}\ T^2-0{,}62$
$2CO_{(g)} \rightleftarrows 2C_{(s)} + O_{2(g)}$	p_{O_2}/p^2_{CO}	$-11635{,}1\ T^{-1}-2{,}1656\ \lg T+$ $+0{,}0009394\ T-0{,}1064.10^{-4}\ T^2-$ $-3{,}394$
$CH_{4(g)} \rightleftarrows C_{(s)} + 2H_{2(g)}$	$p^2_{H_2}/p_{CH_4}$	$-3140\ T^{-1}+5{,}58\ \lg T-0{,}00177\ T-$ $-13{,}1.10^{-6}\ T^2-11{,}3$
$C_{(s)}+H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_{(g)}+H_{2(g)}$	$p_{CO} \times p_{H_2}/p_{H_2O}$	$-6740{,}5\ T^{-1}+1{,}5561\ \lg\ T-$ $-1{,}092.10^{-4}T-0{,}028.10^{-6}T^2+$ $+2{,}554$
$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)}$	p^2_{CO}/p_{CO_2}	$-8947{,}7\ T^{-1}+2{,}4673\ \lg\ T-$ $-0{,}0010824\ T+0{,}116.10^{-6}T^2+2{,}772$
$2CO_{2(g)} \rightleftarrows 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$	$p^2_{CO} \times p_{O_2}/p^2_{CO_2}$	$-29530{,}5\ T^{-1}+2{,}769\ \lg T-$ $-0{,}001225\ T+0{,}1356.10^{-6}\ T^2+2{,}150$
$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)} +$ $+ H_2O_{(g)}$	$p_{CO} \times p_{H_2O}/$ $/(p_{H_2} \times p_{CO_2}$	$-2203{,}24\ T^{-1}-5{,}1588.10^{-5}\ T-$ $-2{,}5426.10^{-7}\ T^2+7{,}461.10^{-11}T^3+2{,}3$
$2SO_{3\,(g)} \rightleftarrows 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$	$p^2_{SO_2} \times p_{O_2}/p^2_{SO_3}$	$-9480\ T^{-1}+6{,}38\ \lg T-0{,}0049\,T-5{,}41$
$N_{2(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftarrows 2\,NO_{(g)}$	$p^2_{NO}/(p_{N_2} \times p_{O_2})$	$-9397\ T^{-1}-1{,}75\ \lg T+0{,}0068\ T-$ $-2{,}97.10^{-6}T^2+0{,}442.10^{-9}\ T^3-1{,}6$
$2NO_{2(g)} \rightleftarrows 2NO_{(g)} + O_{2\,(g)}$	$p^2_{NO} \times p_{O_2}/p^2_{NO_2}$	$-5749\ T^{-1}+1{,}75\ \lg T-0{,}0005\ T+$ $+2{,}839$
$Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \rightleftarrows$ $\rightleftarrows 3FeO_{(s)} + CO_{2(g)}$	p_{CO_2}/p_{CO}	$-1373\ T^{-1}-0{,}341\ \lg T+0{,}41.10^{-3}\ T$ $+2{,}303$
$Fe_{(s)} + CO_{2\,(g)} \rightleftarrows$ $\rightleftarrows FeO_{(s)} + CO_{(g)}$	p_{CO}/p_{CO_2}	$-381\ T^{-1}+2{,}11\ \lg T-0{,}395.10^{-3}\ T-$ $-5{,}357$

Ecuații simplificate generale de forma $\Delta G^0 = A + BT$ pentru calculul entalpiilor libere de reacție

Reacția	ΔG° (cal)	Interval temp. (K)
Hidrocarburi (fază gazoasă, C-ca grafit)		
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$-21470+26\ T$	Relațiile sînt valabile între 700—1 000 K și, mai puțin exact, în afara acestor limite de temperatură*)
$2\,C + 2\,H_2 \rightarrow C_2H_4$	$9100+19\ T$	
$2C + 3\,H_2 \rightarrow C_2H_6$	$-24900+51\ T$	
$2C + H_2 \rightarrow C_2H_2$	$53350-12{,}7\ T$	
$3\,C + 3\,H_2 \rightarrow C_3H_6$	$1010+42{,}3\ T$	
$4\,C + 3H_2 \rightarrow C_4H_6$(*butadienă*)	$22250+42{,}6\ T$	
$6\,C + 3H_2 \rightarrow C_6H_6$	$17200+43\ T$	
$7\,C + 4\,H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3$	$6800 + 67{,}6\ T$	
$10C + 4H_2 \rightarrow C_{10}H_8$(*naftalină*)	$28600+66\ T$	
$14\,C + 5\,H_2 \rightarrow C_{14}H_{10}$(*antracen*)	$40000 + 92{,}4\ T$	
Substanțe anorganice		
$2\,Al_{(s)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}$	$-384900+64{,}95\ T$	293—930
$2\,Al_{(l)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow A_2O_{3(s)}$	$-386250+66{,}45\ T$	930—2300
$2\,Al_{(l)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(l)}$	$-360300+55{,}2\ T$	>2300
$4\,Al_{(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow Al_4C_{3(s)}$	$-\ 43300-1{,}8\ T$	293—930
$C_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$	$-26700-20{,}95\ T$	298—2500
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	$-94200 + 0{,}2T$	298—2500
$1/2\ H_{2(g)} + 1/2\ F_{2(g)} \rightarrow HF_{(g)}$	$-64200+1{,}6\ T$	298—2000
$1/2\ H_{2\,(g)} + 1/2\ Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$	$-21770+0{,}99\ T \lg T-5{,}22T$	298—2100
$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	$-57250+4{,}48\ T\lg T-2{,}21\ T$	298—2500
$1/2\ N_{2(g)} + 3/2\ H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$	$-10400+7{,}1\ T \lg T +3{,}79\ T$	298—1000
$2\,H_{2(g)} + S_{2(g)} \rightarrow 2\,H_2S_{(g)}$	$-40210+7{,}25\ T\lg\ T-1{,}21\ T$	298—1750
$1/2\ S_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$	$-86525+17{,}25\ T$	830—2200
$S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$	$-70845-1{,}71\ T$	298—830
$Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)}$	$-208300+43{,}3\ T$	298—1700
$Si_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)}$	$-217570+48{,}79\ T$	1700—1973
$Si_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(l)}$	$-215470+47{,}73\ T$	1973—2200
$3Si_{(s)} + 2N_{2(g)} \rightarrow Si_3N_{4(s)}$	$-180000-5{,}76\ T\lg\ T+99\ T$	298—1700
$Si_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)}$	$-28000+1{,}9\ T$	298—1700
$4\,Cr_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Cr_4C_{(s)}$	$-15800+0{,}83\ T\lg\ T-4{,}56\ T$	298—1500
$3\,Cr_{(s)} + 2C_{(s)} \rightarrow Cr_3C_{2(s)}$	$-21400-3{,}98\ T\lg T+10{,}56$	298—1500
$Ti_{(s)} + 1/2\ N_{2(g)} \rightarrow TiN_{(s)}$	$-80300+22{,}85\ T$	298—2000
$Ta_{(s)} + 1/2\ N_{2(g)} \rightarrow TaN_{(s)}$	$-58100+19{,}9\ T$	298—2200
$Ta_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow TaC_{(s)}$	$-9000+0{,}11\ T$	298—2200
$Zr_{(s)} + 1/2\ N_{2(g)} \rightarrow ZrN_{(s)}$	$-82200+22\ T$	298—2000

*) C. D. Nenițescu, Chimie organică, vol I, ed. a VI-a, E.D.P., București p. 150.

BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ „GH ASACHI" IAȘI

Loi 23